Доклады Академии Наук СССР 1934
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

МАТЕМАТИКА

И. П. НАТАНСОН

К ВОПРОСУ О СЛАБОЙ СХОДИМОСТИ СИНГУЛЯРНЫХ ИНТЕГРАЛОВ

(*Представлено академиком С. Н. Бернштейном 19 VII 1934*)

Настоящая заметка посвящена обобщению некоторых результатов H. Lebesgue'a, H. Hahn'a и моих, относящихся к вопросам слабой сходимости сингулярных интегралов.

Теорема. Пусть в квадрате $R\ (a, b; a, b)$ задана плоско измеримая функция $\Phi_n(t, x)$, подчиненная условиям:

1) $$\int_a^b |\Phi_n(t,x)|\,dt \leqslant M; \qquad (M = \text{Const.})$$

2) если $$a \leqslant \alpha < t < \beta \leqslant b,$$

то

$$\lim_{n\to\infty} \int_\alpha^\beta \Phi_n(t, x)\,dx = 1.$$

В таком случае, каковы бы ни были суммируемая функция $g(x)$ и измеримая ограниченная функция $f(x)$, имеет место формула

$$\lim_{n\to\infty} \iint_{(R)} g(x) f(t) \Phi_n(t,x)\,dt\,dx = \int_a^b g(x) f(x)\,dx \qquad [1]$$

(Существование двойного интеграла следует из условия 1).

Доказательство. Пусть $f(x)$ есть определенная измеримая и ограниченная функция. Положим

$$u_n(x) = \int_a^b f(t)\,\Phi_n(t, x)\,dt - f(x).$$

Требуется показать, что, при любой суммируемой функции $g(x)$, будет

$$\lim_{n\to\infty} \int_a^b g(x)\,u_n(x)\,dx = 0. \qquad [2]$$

Согласно известной теореме H. Lebesgue'a[1], для того чтобы убедиться в справедливости равенства (2), достаточно проверить выполнение условий:

A) При всех n будет $|u_n(x)| < K$, где $K = \text{const.}$

B) При всяком c, $(a \leqslant c \leqslant b)$ будет $\lim\limits_{n\to\infty} \int_a^c u_n(x)\,dx = 0.$

Но выполнение условия A) очевидно. Обращаясь же к проверке условия B), имеем

$$\int_a^c u_n(x)\,dx = \int_a^c f(t)\left[\int_a^c \Phi_n(t, x)\,dx - 1\right]dt + \int_c^b f(t)\left(\int_a^c \Phi_n(t, x)\,dx\right)dt.$$

В силу условия 2) подинтегральная функция в каждом из интегралов правой части стремится к нулю. Переходя к пределу под знаком интеграла, мы убеждаемся в выполнении условия B), что и завершает доказательство.

Замечание I. В частном случае *симметрического* ядра $\Phi_n(t, x)$, в условии 2) можно обменять ролями переменные t и x, что приводит к теореме, установленной мною в другой работе [2] и из которой, в частности, следует теорема H. Lebesgue'a[3], также относящаяся к условиям равенства [1].

Замечание II. Ничего по существу не меняя в доказательстве теоремы, мы можем заменить условие 2) значительно более общим условием 2*):

2*) В каждом промежутке (α, β) $(a \leqslant \alpha < \beta \leqslant b)$ интеграл $\int_\alpha^\beta \Phi_n(t, x)\,dx$ *по мере* (en mesure)* стремится к единице.

Замечание III. Из формулы [1], на основании предыдущего замечания, вытекает известная теорема H. Hahn'a[4] об ортогональных системах.

Теорема H. Hahn'a. Пусть на промежутке (a, b) задана полная система ортогональных нормированных функций $\{\omega_k(x)\}$, подчиненная условию

$$\int_a^b \left|\sum_{k=1}^n \omega_k(t)\,\omega_k(x)\right| dt \leqslant M.$$

В таком случае для любой пары: суммируемой функции $g(x)$ и измеримой ограниченной функции $f(x)$ справедлива формула Parseval'я

$$\int_a^b f(x)\,g(x)\,dx = \sum_{k=1}^\infty f_k \cdot g_k,$$

где f_k и g_k суть коэффициенты Fourier функций $f(x)$ и $g(x)$ в системе $\{\omega_k(x)\}$.

Для доказательства достаточно заметить, что, в силу полноты системы $\{\omega_k(x)\}$, ядро $\Phi_n(t, x) = \sum_{k=1}^n \omega_k(t)\,\omega_k(x)$ удовлетворяет условию 2*) и применить к нему формулу [1].

Поступило
19 VII 1934

---

* Последовательность функций $f_1(x)$, $f_2(x)\cdots$ называется сходящейся *по мере* к функции $f(x)$, если мера совокупности точек, в которых $|f_n(x) - f(x)| \geqslant \varepsilon$, при любом $\varepsilon > 0$ стремится к нулю с возрастанием n.

MATHÉMATIQUES

NOTE SUR LA CONVERGENCE FAIBLE DES INTÉGRALES SINGULIÈRES

Par I. NATANSON

(*Présenté par S. Bernstein, de l'Académie, le 19 VII 1934*)

RÉSUMÉ

Dans cette note je donne la démonstration du théorème suivant: Théorème. Pour que la relation

$$\lim_{n\to\infty} \iint_{(E)} g(x) f(t) \Phi_n(t, x)\, dt\, dx = \int_a^b g(x) f(x)\, dx, \qquad [1]$$

ait lieu, quelles que soient les fonctions $g(x)$ (sommable) et $f(x)$ (mesurable et bornée), il suffit que le noyau $\Phi_n(t, x)$ satisfasse aux conditions suivantes:

1) $$\int_a^b |\Phi_n(t, x)|\, dt \leqslant M, \qquad (M = \text{const.})$$

2) dans l'intervalle $\alpha \leqslant t \leqslant \beta$ la suite de fonctions $\int_\alpha^\beta \Phi_n(t, x)\, dx$ converge *en mesure* vers l'unité.

Ce théorème renferme comme cas particuliers: un théorème antérieur de M. H. Lebesgue [3] et un résultat de M. H. Hahn [4] concernant les systèmes de fonctions orthogonales.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITTÉRATURE CITÉE

(1) H. Lebesgue. Annales Fac. Sci. de Toulouse, série III, t. I, 1909, p. 52. (2) И. П. Натансон. Изв. Казанского Физ.-Мат. Общ. (печатается).* I. Natanson. Bull. de la Soc. Phys. Math. de Kazan (sous presse). (3) H. Lebesgue, loc. cit., p. 105. (4) H. Hahn, Denkschriften Wien. Akad. Wiss. in Wien, Bd. 93, 1917, S. 678.

Manuscrit reçu
le 19. VII. 1934.

МАТЕМАТИКА

Г. М. ФИХТЕНГОЛЬЦ и Л. В. КАНТОРОВИЧ

НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕМЫ О ЛИНЕЙНЫХ ФУНКЦИОНАЛАХ

(*Представлено академиком С. Н. Бернштейном 10 VII 1934*)

В этой заметке мы приводим некоторые теоремы о линейных функционалах и операциях в пространстве ограниченных функций. Доказательство этих теорем будет дано позднее в другом месте.

1°. Обозначим через M линейное пространство [типа B в смысле Банаха (1)] ограниченных и измеримых функций, определенных в про-

* Эта статья была принята редакцией еще в 1932 году.

межутке $E=(a, b)$, в котором норма элементов определена следующим образом:

$$\|x\| = \max |x(t)|. \qquad [1]$$

Будем обозначать M^* пространство тех же функций, если берется

$$\|x\| = \text{сущ. т. в. гр.} |x(t)|, \qquad [2]$$

т. е. если $\|x\|$ есть наименьшее число a удовлетворяющее условию

$$m E[|x(t)| > a] = 0.$$

2°. Теорема 1. *Общая форма линейного функционала в пространстве M (или M^*). дается интегралом Радона:*

$$f(x) = \int_E x(t)\,\Phi(dE) = \lim_{l_i - l_{i-1} \to 0} \sum_{i=1}^{n} l_i\,\Phi(e_i), \text{ где } e_i = E(l_{i-1} < x(t) \leqslant l_i), \qquad [3]$$

а $\Phi(e)$ *ограниченная и аддитивная в узком смысле функция измеримой совокупности e (обращающаяся в нуль вместе с мерой e, если речь идет о M^*).*

Норма этого функционала равна полной вариации функции $\Phi(e)$ в E:

$$\|f\| = \operatorname*{var}_E \Phi(e). \qquad [4]$$

Если функция совокупности $\Phi(e)$ абсолютно непрерывна, то функционал $f(x)$ принимает более простой вид:

$$f(x) = \int_a^b x(t)\,\varphi(t)\,dt,$$

где φ суммируемая функция, но функционалы последнего вида представляют лишь весьма частный вид среди всей совокупности функционалов (см. 3°).

3°. Теорема 2. *Мощность множества всех линейных функционалов пространства M (соотв. M^*) равна*

$$2^{2^{\aleph_0}} \quad \left(\text{соотв. } 2^{2^{\aleph_0}}\right).$$

Из этой теоремы следует между прочим решение одной проблемы, поставленной В. Серпанским (2).

4°. Одна теорема о проблеме моментов.

Теорема 3. *Для того, чтобы существовала суммируемая функция $\varphi(t)$, удовлетворяющая бесконечной системе равенств*

$$\int_a^b x_i(t)\,\varphi(t)\,dt = c_i \qquad (i = 0, 1, 2, \ldots),$$

где $x_i(t)$ некоторые ограниченные функции, а также условию

$$\int_a^b |\varphi(t)|\,dt \leqslant M,$$

необходимо и достаточно выполнение следующих двух условий:

1. *Для всякой конечной системы чисел $h_0, h_1 \ldots h_n$*

$$\left|\sum_{i=0}^{n} h_i c_i\right| \leqslant M \cdot \left\|\sum_{i=0}^{n} h_i x_i\right\|.$$

2. *Для всякой последовательности линейных комбинаций*

$$g_n(t) = \sum_{i=1}^{n} \gamma_i^{(n)} x_i(t),$$

равномерно ограниченной и стремящейся почти везде к некоторой предельной функции, соответствующая последовательность чисел

$$p_n = \sum_{i=0}^{n} \gamma_i^{(n)} c_i,$$

также стремится к определенному пределу и при этом:

$$|\lim_{n\to\infty} p_n| \leqslant M \cdot \|\lim_{n\to\infty} g_n\|.$$

Заметим, что условие 1 достаточно для того, чтобы нашлась функция совокупности $\Phi(e)$, удовлетворяющая условиям теоремы 1 и такая, что

$$\int_E x_i(t)\,\Phi(dE) = c_i. \qquad (i = 0, 1, 2, \ldots)$$

Однако, для того чтобы эта функция была абсолютно непрерывной, необходимо добавить условие 2.

5°. Общий вид функционала в пространстве M позволяет указать и общий вид линейной операции переводящей M в C, т. е. в часть M, состоящую из всех непрерывных функций.

Теорема 4. *Общая форма линейной операции*

$$y = U(x),$$

область которой есть M (соотв. M^*), а совокупность значений расположена в C, $y \in C$, дается интегралом Радона

$$y(s) = \int_E x(t)\,\Phi_s(dE),$$

зависящим от параметра s. Функция $\Phi_s(e)$ от параметра s и от измеримой совокупности e должна удовлетворять условиям:

1. *$\Phi_s(e)$, как функция e, аддитивна и ограничена (и обращается в нуль вместе с $mes\ e$, если речь идет об M^*);*

2. *Каково бы ни было s:*

$$\operatorname{var}_E \Phi_s(e) \leqslant K,$$

где K постоянная;

3. *$\Phi_s(e)$ непрерывна по s, если e фиксирована.*

При этом, если постоянная K выбрана наименьшая, то норма операции U равна K.

Известно, что линейные функционалы всегда продолжимы. Как это вытекает из теоремы 4, линейные операции продолжимы не всегда. Например, тождественная операция $y = U(x)$, определенная в C и ставящая в соответствие каждой функции из C ее самое, не может быть, даже с увеличением нормы операции, распространена на все пространство M так, чтобы каждому элементу M отвечал некоторый элемент C. Это дает решение проблемы поставленной Банахом [(1) стр. 234].

6°. Говорят, что последовательность элементов x_n некоторого пространства E слабо сходится к некоторому элементу x, если для всякого функционала $f(x)$, определенного в E

$$\lim_{n\to\infty} f(x_n) = f(x).$$

Дадим условия слабой сходимости элементов в пространстве M.

Будем говорить, что последовательность функций $x_n(t)$ сходится почти равномерно на совокупности E к функции $x(t)$, если существует для $\varepsilon > 0$ и всякой последовательности $n_1, n_2, \ldots$ такое число K, что для всякого $t \in E$ выполняется одно из неравенств

$$|x_{n_1}(t) - x(t)| \leqslant \varepsilon, \ldots, \quad |x_{n_k}(t) - x(t)| \leqslant \varepsilon.$$

Это условие эквивалентно, тому, что всякая частичная последовательность $x_{n_1}(t), x_{n_2}(t), \ldots$ сходится quasi-равномерно в смысле Арцела и Бореля (3) к функции $x(t)$.

Теорема 5. *Для того, чтобы последовательность x_n элементов пространства M слабо сходилась к элементу x необходимо и достаточно:*

1) *чтобы нормы элементов были ограничены в совокупность*

$$\|x_n\| \leqslant K,$$

2) *чтобы последовательность функций $x_n(t)$ сходилась почти равномерно к функции $x(t)$.*

Из этой теоремы и одной общей теоремы Банаха [(1) стр. 134] следует обобщение теоремы Зальцвассера (4) и Гиллеспи-Гурвица, а также некоторые другие результаты.

Институт математики и механики
Ленинградского государственного университета.

Поступило
10 VII 1934.

MATHÉMATIQUES

QUELQUES THÉORÈMES SUR LES FONCTIONNELLES LINÉAIRES

Par G. FICHTENHOLZ et L. KANTOROVIČ (KANTOROVITCH)

(*Présenté par S. Bernstein, de l'Académie, le 10. VII. 1934*).

Dans cette note nous signalons quelques théorèmes sur les fonctionnelles et les opérations linéaires dans l'espace des fonctions bornées. Les démonstrations de ces théorèmes seront publiées dans un autre lieu.

1°. Désignons par M l'espace linéaire [du type B au sens de H. Banach (1)] des fonctions mesurables et bornées dans $E = (a, b)$, métrisé par la définition suivante de la norme

$$\|x\| = \max |x(t)|, \qquad [1]$$

et par M^* l'espace des mêmes fonctions, si

$$\|x\| = \text{vrai max } |x(t)|, \qquad [2]$$

c.-à-d. $\|x\|$ est le plus petit nombre a, tel que $mE(|x(t)| > a) = 0$.

2°. Théorème 1. *La forme générale d'une fonctionnelle linéaire définie dans l'espace M (ou M^*), est présentée par l'intégrale de Radon*:

$$f(x) = \int_E x(t)\, \Phi(dE) = \lim_{l_i - l_{i-1} \to 0} \sum_{i=1}^{n} l_i \Phi(e_i), \text{ où } e_i = E(l_{i-1} < x(t) \leqslant l_i) \qquad [3]$$

et $\Phi(e)$ est une fonction d'ensemble mesurable e, bornée et additive au sens restreint (s'annulant avec mes e, s'il s'agit de l'espace M^*).

La norme de cette fonctionnelle est égale à la variation totale de $\Phi(e)$ dans E:

$$\|f\| = \underset{E}{\text{var}}\, \Phi(e) \qquad [4]$$

Si la fonction d'ensemble $\Phi(e)$ est absolument continue, la fonctionnelle [3] se ramène à la forme

$$f(x) = \int_a^b x(t)\varphi(t)\,dt,$$

où $\varphi(t)$ est une fonction sommable; mais les fonctionnelles de cette nature ne représentent qu'un cas très particulier (v. 3°).

3°. Théorème 2. *La puissance de la totalité de toutes les fonctionnelles linéaires de l'espace M (resp. M*) est*

$$2^{2^{\aleph_0}} \quad \left(\text{resp. } 2^{2^{\aleph_0}}\right).$$

Il suit en outre de ce théorème la solution d'un problème de W. Sierpiński (2).

4°. Un théorème sur le problème des moments:

Théorème 3. *Pour qu'il existe une fonction $\varphi(t)$ sommable satisfaisant au système d'équations*

$$\int_a^b x_i(t)\varphi(t)\,dt = c_i, \qquad (i = 0, 1, 2, \ldots)$$

ainsi qu'à l'inégalité

$$\int_a^b |\varphi(t)|\,dt \leqslant M,$$

il faut et il suffit que les fonctions $x(t)$ et les constantes c_i remplissent les conditions:

1. *Pour toute suite finie $h_0, h_1, \ldots h_\nu$ de nombres réels on a constamment*

$$\left|\sum_{i=0}^{\nu} h_i c_i\right| \leqslant M \cdot \left\|\sum_{i=0}^{\nu} h_i x_i\right\|$$

2. *Si la suite de combinaisons linéaires*

$$g_n(t) = \sum_{i=0}^{n} \gamma_i^{(n)} x_i(t),$$

uniformément bornées, tend vers une fonction-limite (au moins, presque partout), la suite correspondante de nombres

$$p_n = \sum_{i=0}^{n} \gamma_i^{(n)} c_i$$

tendra, également vers une limite et l'on aura

$$\left|\lim_{n\to\infty} p_n\right| \leqslant M \cdot \left\|\lim_{n\to\infty} g_n\right\|.$$

Il est à remarquer que la condition 1 seule garantit qu'il existe une fonction d'ensemble $\Phi(e)$, telle que

$$\int_E x_i(t)\,\Phi(dE) = c_i$$

et que c'est la condition 2 qui est nécessaire pour que cette fonction soit absolument continue.

5°. Théorème 4. *La forme générale d'une opération linéaire*

$$y = U(x),$$

dont le domaine est M (resp. M^*) et le contredomaine est situé sur C (sous-espace de M qui consiste de fonctions continues), est donnée par l'intégrale de Radon

$$y(s) = \int_E x(t)\, \Phi_s(dE),$$

dépendant d'un paramètre s. La fonction $\Phi_s(e)$ de s et d'ensemble mesurable e est assujettie aux conditions suivantes:

1. *$\Phi_s(e)$ comme fonction de e, est additive et bornée (et s'annule avec mes e, s'il s'agit de M^*);*

2. *On a, quel que soit s,*

$$\operatorname{var}_E \Phi_s(e) \leqslant K.$$

3. *$\Phi_s(e)$ est continue par rapport à s, pour e fixe. Si la constante K est choisie la plus petite possible, on a de plus*

$$\|U\| = K.$$

Il est bien connu que les fonctionnelles linéaires sont toujours prolongeables; il suit du théorème 4 le fait important que les opérations linéaires ne sont pas, en général, prolongeables. Par exemple, l'opération

$$y = U(x),$$

définie sur C, qui fait correspondre à chaque fonction de C la fonction-même, n'est pas prolongeable sur tout M de manière à faire correspondre à chaque fonction de M une fonction de C. Cela donne la solution d'un problème, proposé par S. Banach [(1) p. 234].

6°. La suite des éléments x_n d'un espace E converge faiblement vers un élément x, si l'on a pour chaque fonctionnelle $f(x)$, définie dans E:

$$\lim_{n\to\infty} f(x_n) = f(x).$$

Quelle est la condition de convergence faible dans l'espace M?

Nous dirons que la suite des fonctions $x_n(t)$ converge presque uniformément vers une fonction $x(t)$, s'il existe, quelle que soit la suite $n_1, n_2, \ldots$ et $\varepsilon > 0$, un nombre K assez grand tel que pour chaque $t \in E$ l'une des inégalités

$$|x_{n_1}(t) - x(t)| \leqslant \varepsilon, \ldots, |x_{n_k}(t) - x(t)| \leqslant \varepsilon$$

soit remplie.

Cette condition est équivalente a ce que chaque suite partielle $x_{n_1}(t)$, $x_{n_2}(t), \ldots$ converge quasi-uniformément vers $x(t)$.

Théorème 5. *Pour que la suite x_n des éléments de M converge faiblement vers un élément x_n, il faut et il suffit:*

1) *que les fonctions $x_n = x_n(t)$ soient bornées dans leur ensemble*

$$|x_n(t)| \leqslant K, \qquad (n = 1, 2, 3 \ldots)$$

2) *que la suite $x_n(t)$ converge vers $x(t)$ presque uniformément.*

Il suit de ce théorème et d'un théorème de S. Banach [(1) p. 134] la généralisation d'un théorème de Z. Salzwasser (4).

Institut de Mathématiques de L'Université de Leningrad.

Manuscrit reçu le 10. VII. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] S. Banach. Théorie des opérations linéaires. Warszawa, 1932. [2] W. Sierpinski. Fund. Math., t. III, p. 240. [3] E. Borel. Leçons sur les fonctions de variables réelles etc., Paris, 1905, p. 41. [4] Z. Salzwasser. Stud. Math., II, 1930, p. 63.

МАТЕМАТИКА

П. РАШЕВСКИЙ

ГЕОДЕЗИЧЕСКИЕ ЛИНИИ ДВУМЕРНОГО ПРОСТРАНСТВА АФИННОЙ СВЯЗИ В БЕСКОНЕЧНО МАЛОМ С ТОЧНОСТЬЮ 4-го ПОРЯДКА

(*Представлено академиком С. Н. Бернштейном 4 VII 1934*)

1. Мы имеем многообразие x^1, x^2, в котором задано параллельное перенесение вектора ξ^i из точки x^1, x^2 в бесконечно близкую точку $x^1 + dx^1$, $x^2 + dx^2$ по обычному закону

$$d\xi^i = -\Gamma^i_{\alpha\beta}\, dx^\alpha \xi^\beta, \qquad \Gamma^i_{\alpha\beta} = \Gamma^i_{\beta\alpha}. \tag{1}$$

Рассмотрим геодезические линии этого параллельного перенесения в бесконечно малой окрестности какой либо точки. Для простоты можно считать, что взята точка $O(0,0)$. Окрестностью этой точки мы будем называть совокупность подвижных точек, координаты которых имеют следующий вид:

$$x^i = a^i_{(1)} \in + a^i_{(2)} \in^2 + a^i_{(3)} \in^3 + a^i_{(4)} \in^4 + \ldots \tag{2}$$

Здесь $a_{(j)}{}^i$ — постоянные, а $\in$ — бесконечно малая переменная величина. Мы будем рассматривать нашу окрестность с точностью 4-го порядка, т. е. учитывать в линейных размерах бесконечно малые до 4-го порядка включительно, а бесконечно малыми высшего порядка — пренебрегать. Мы можем поэтому положить:

$$\in^5 = 0 \tag{3}$$

и в соответствии с этим оборвать ряд [2] на 4-ом члене.

2. Вблизи точки $O(0,0)$ оказывается возможным подобрать координатную систему так, что $\Gamma_{jk}{}^i(x^1, x^2)$ вблизи $O(0,0)$ принимает вид:

$$\Gamma_{jk}{}^i = S_{(j}{}^i P_{k)}(x^1, x^2) + A^i \in_{j\alpha} \in_{k\beta} x^\alpha x^\beta \tag{4}$$

Здесь $\in_{12} = \in_{21} = 1, \quad \in_{11} = \in_{22} = 0; \quad A^i = \text{const}.$

В формуле [4] опущены члены выше чем 2-ой степени относительно x^i. Действительно, согласно [2], в нашей окрестности x^i — бесконечно малые, а в $\Gamma_{jk}{}^i$ мы имеем право пренебрегать бесконечно малыми 3-го порядка, так как им будут соответствовать в линейных размерах бесконечно малые 5-го порядка. В последнем легко убедиться, написав [1] для вектора ξ^i бесконечно малого.

Далее, в выражении [4] первое слагаемое не играет никакой роли при построении геодезических линий, и мы можем положить с нужной нам точностью:

$$\Gamma^i_{jk} = (x^1, x^2) A^i \in_{j\alpha} \in_{k\beta} x^\alpha x^\beta$$

Наконец, афинным преобразованием координат можно добиться

$$A^1 = 0; \qquad A^2 = -2. \tag{5}$$

Новые координаты обозначим $x^1 = x$, $x^2 = y$.

3. Построим теперь общий вид конечного уравнения геодезической, проходящей внутри нашей окрестности.

Для текущих координат x, y составляем ряды Taylor'a, исходя из диференциального уравнения геодезической и отбрасывая бесконечно малые выше 4-го порядка. В окончательном итоге получим

$$y = kx + b + b^2 x^2 \qquad [6]$$

здесь $k = k_0 + k_1 \in + k_2 \in^2 + k_3 \in^3$; $b = b_1 \in + b_2 \in^2 + b_3 \in^3 + b_4 \in^4$

Очевидно, b есть ордината геодезической при $x = 0$.

4. Из уравнения [6] ясно, что в наших координатах геодезические уклоняются от „прямых" лишь на бесконечно малые 4-го порядка. Можно оценить это уклонение очень наглядным геометрическим образом. Пусть в нашей окрестности даны две точки A и B. Проведем через них, как „прямую", так и геодезическую. Пусть C еще какая-нибудь точка на прямой, и C^1 — точка на геодезической с той же абсциссой. Тогда CC^1 будет „вертикальным" уклонением геодезической от прямой в точке C. Оказывается, что CC^1 равно учетверенному произведению площадей треугольников AOC и BOC.

5. Будем рассматривать геометрию геодезических в нашей окрестности, как геометрию кривых [6] в самостоятельном многообразии x^1, x^2), где x^i имеют вид [2] при условии [3]. В этой самостоятельной геометрии точка $O(0,0)$ уже ничем принципиально не выделяется, в то время как раньше это была единственная неподвижная точка нашей окрестности. Более того, оказывается что и фактически $O(0,0)$ не играет особой роли по отношению к системе геодезических, так как как наша геометрия допускает транзитивную группу преобразования, сохраняющих геодезические.

Преобразования эти следующие:

$$1.\quad x \to x; \quad y \to y + m^{(0)} x; \qquad 2.\quad x \to g^{(0)} x; \quad y \to \frac{y}{g^{(0)2}}$$

$$3.\quad x \to x + x\,(e^{(2)} x + e'^{(2)} y) + q^{(3)} y + t^{(4)}$$
$$y \to y + y\,(e^{(2)} x + e'^{(2)} y) + q'^{(3)} y + t'^{(4)}$$

$$4.\quad y \to x + \alpha^{(1)} - 2\,(\alpha^{(1)} y - \beta^{(1)} x)\left(x^2 + \alpha^{(1)} x + \frac{\alpha^{(1)2}}{3}\right)$$
$$y \to y + \beta^{(1)} - 2\,(\alpha^{(1)} y - \beta^{(1)} x)\left(xy + \frac{\alpha^{(1)} y + \beta^{(1)} x}{2} + \frac{\beta^{(1)}\beta^{(1)}}{3}\right)$$

Здесь величины $m^{(0)}$, $g^{(0)}$, $e^{(2)}$, $e'^{(2)}$, $q^{(3)}$, $t^{(4)}$, $q'^{(3)}$, $t'^{(4)}$ $\alpha^{(1)}$ и $\beta^{(1)}$ служат параметрами группы.

Они являются величинами вида [2], причем индекс в скобках указывает степень $\in$ в первом члене разложения.

Преобразование нашей группы общего вида получится в результате наложения всех этих 6-ти преобразований в каком-либо порядке.

Московский научно-исследовательский институт
математики и механики.

Поступило
4 VII 1934.

MATHÉMATIQUES

SUR LA STRUCTURE INFINITÉSIMALE DES GÉODÉSIQUES D'UN ESPACE À DEUX DIMENSIONS À CONNEXION AFFINE, CONSIDÉRÉES AVEC APPROXIMATION DU 4-ème ORDRE

Par P. RACHEVSKIJ

(*Présenté par S. Bernstein, de l'Académie, le 4. VII. 1934*)

1. Soit donnée une multiplicité x^1, x^2. Supposons que dans cette multiplicité un transport parallel du vecteur ξ^i d'un point donné (x^1, x^2) à un point infiniment voisin $x^1 + dx^1$, $x^2 + dx^2$ est défini d'après la règle habituelle

$$d\xi^i = -\Gamma^i_{\alpha\beta}\, dx^\alpha \xi^\beta, \qquad \Gamma^i_{\alpha\beta} = \Gamma^i_{\beta\alpha} \qquad [1]$$

Considérons les géodésiques de ce transport parallèle au voisinage infiniment petit d'un point quelconque. Sans restreindre la généralité on peut supposer que c'est le point $O(0,0)$. Nous appellerons voisinage de ce point l'ensemble des points mobiles dont les coordonnées ont la forme

$$x^i = a^i_{(1)} \in + a^i_{(2)} \in^2 + a^i_{(3)} \in^3 + a^i_{(4)} \in^4 + \ldots \qquad [2]$$

où $a^i_{(j)}$ sont des constantes, et $\in$ une variable infiniment petite. Nous allons considérer le dit voisinage avec approximation du quatrième ordre, c'est à dire, dans les grandeurs linéaires nous ne tiendrons compte que des infiniment petits jusqu'au 4-ème ordre inclusivement et négligerons les infiniment petits des ordres supérieurs. Donc, nous pouvons poser:

$$\in^5 = 0 \qquad [3]$$

et, conformément, rompre la suite [2] au 4-ème membre.

2. Il se trouve qu'au voisinage du point $O(0,0)$ on peut choisir le système de coordonnées de façon que $\Gamma^i_{jk}(x^1, x^2)$ prenne dans ce voisinage la forme

$$\Gamma^i_{jk}(x^1, x^2) = S^i_{(j} P_{k)}(x^1, x^2) + A^i \in_{j\alpha} \in_{k\beta} x^\alpha x^\beta \qquad [4]$$

où

$$\in_{12} = -\in_{21} = 1, \qquad \in_{11} = \in_{22} = 0; \qquad A^i = \text{Const.}$$

Dans la formule [4] les membres dont le degré par rapport à x^1, x^2 surpasse 2 sont omis. En effet, dans le voisinage en question les x^i sont d'après [2] infiniment petits, et dans les Γ^i_{jk} nous avons le droit de négliger les infiniment petits du 3-ème ordre, car ceci n'aura pour conséquence qu'une erreur du 5-ème ordre dans les grandeurs linéaires. On peut s'en convaincre sans peine en écrivant [1] pour un vecteur ξ^i infiniment petit.

Ensuite, le premier membre de l'expression [4] ne joue aucun rôle dans la construction des géodésiques et nous pouvons poser avec l'approximation exigée:

$$\Gamma^i_{jk}(x^1, x^2) = A^i \in_{j\alpha} \in_{k\beta} x^\alpha x^\beta. \qquad [5]$$

Enfin, après une certaine transformation affine on peut obtenir que:

$$A^1 = 0, \qquad A^2 = -2.$$

Nous désignerons les coordonnées pour lesquelles ces dernières égalités ont lieu, par

$$x^1 = x, \quad x^2 = y.$$

3. Construisons maintenant la forme générale de l'équation d'une géodésique qui passe dans le voisinage que nous considérons. Formons les suites de Taylor pour les coordonnées courantes en partant de l'équation différentielle d'une géodésique et en y supprimant les infiniment petits dont l'ordre est supérieur à 4. On aura pour résultat final

$$y = kx + b + b^2 x^2 \tag{6}$$

où $\quad k = k_0 + k_1 \in + k_2 \in^2 + k_3 \in^3, \quad b = b_1 \in + b_2 \in^2 + b_3 \in^3 + b_4 \in^4$

Evidemment, b est l'ordonnée de la géodésique pour $x = 0$.

4. L'équation [6] fait voir que dans notre système de coordonnées les géodésiques ne s'écartent des „droites“ qu'à des infiniment petits du 4-ème ordre. On peut définir cet écart d'une façon géométrique très instructive. Soient A et B 2 points situés dans notre voisinage. Traçons par ces points une „droite“ et une géodésique. Soit C un point quelconque sur la „droite“ et C' le point sur la géodésique qui a la même abscisse. CC' sera alors l'écart „vertical“ de la géodésiqne par rapport à la droite au point C. Il se trouve que CC' est égal au produit quadruplé des aires des triangles AOC et BOC.

5. Nous allons considérer la géométrie des géodésiques dans notre voisinage comme géometrie der courbes [6] dans la multiplicité autonome x^1, x^2 où le s x^i ont la forme [2], la condition [3] étant remplie. Dans cette géométrie le point O(o,o) ne joue aucun rôle spécial tandis qu'auparavant c'était le seul point immobile du voisinage en question. Il se trouve même qu'en réalité O(o,o) ne se distingue en rien des autres points par rapport au système des géodésiques, car notre géométrie permet d'effectuer un groupe transitif de transformations qui gardent les géodésiques.

Voici ces transformations:

1. $x \to x; \quad y \to y + m^{(0)} x;$ 2. $x \to g^{(0)} x; \quad y \to \frac{y}{g^{(0)2}}$

3. $x \to x + x\,(e^{(2)} x + e'^{(2)} y) + q^{(3)} y + t^{(4)}$

$y \to y + y\,(e^{(2)} x + e'^{(2)} y) + q'^{(3)} y + t'^{(4)}$

4. $x \to x + \alpha^{(1)} - 2\,(\alpha^{(1)} y - \beta^{(1)} x)\left(x^2 + \alpha^{(1)} x + \frac{\alpha^{(1)2}}{3}\right)$

$y \to y + \beta^{(1)} - 2\,(\alpha^{(1)} y - \beta^{(1)} x)\left(xy + \frac{\alpha^{(1)} y + \beta^{(1)} x}{2} + \frac{\alpha^{(1)}\beta^{(1)}}{3}\right)$

Les grandeurs $m^{(0)}$, $g^{(0)}$, $e^{(2)}$, $e'^{(2)}$, $q^{(3)}$, $t^{(4)}$, $q'^{(3)}$, $t'^{(4)}$, $\alpha^{(1)}$ et $\beta^{(1)}$ sont les paramètres du groupe. Ce sont des grandeurs de la forme [2]; l'indice enfermé en parenthèses désigne le degré de $l' \in$ dans le premier membre du développement, analogue au développement [2].

On obtient la transformation générale du groupe en superposant toutes ces 6 transformations l'une à l'autre dans un ordre quelconque.

Institut de Mathématiques et de Mécanique.
Moscou.

Manuscrit reçu
le 4. VII. 1934.

Г. Б. ГУРЕВИЧ

О НЕКОТОРЫХ АРИФМЕТИЧЕСКИХ ИНВАРИАНТАХ ТРИВЕКТОРА И КУБИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

(*Представлено академиком С. Н. Бернштейном 4 VII 1934*)

В предлагаемой работе вводятся как для тривектора, так и для симметрического тензора 3-го порядка (кубической формы) два новых инварианта s и h (до сих пор был известен только один арифметический инвариант — ранг r).

Рассмотрим сперва случай тривектора w_{ijk}. Построим бивекторы вида $w_{ij\alpha}u^\alpha$, где u^α — произвольный контравариантный вектор. Можно доказать, что, вообще говоря, все бивекторы $w_{ij\alpha}\,u^\alpha$ будут иметь один и тот же ранг r; исключение представится лишь в том случае, когда вектор u^α удовлетворяет некоторому определенному уравнению; тогда ранг $w_{ij\alpha}\,u^\alpha$ будет меньше s. Число s и есть первый из упомянутых инвариантов. Для вычисления его имеем следующее правило: тензор вида

$$w_{[ijk}\,w_{l_1 m_1 |n_1|}\,w_{l_2 m_2 |n_2|}\dots w_{l_q m_q]\,n_q}$$

должен обращаться в нуль при $q=\frac{1}{2}\,s$ и быть отличным от нуля при $q=\frac{1}{2}\,s-1$ (s — всегда четное число).

Ко второму инварианту h меня привели следующие рассуждения.*

Если ранг бивектора v_{ij} равен s, то существует пространство s измерений, в которое этот бивектор может быть вмещен; оно называется пространством бивектора v_{ij}. Пусть далее, w_{ijk} — тривектор и $w_{ij\alpha}u^\alpha$ и $w_{ij\alpha}t^\alpha$ — два бивектора, ранг которых равен первому инварианту s. Обозначим через $s+h$ число линейно-независимых среди $2s$ векторов, из которых s определяют пространство бивектора $w_{ij\alpha}u^\alpha$, остальные s — пространство бивектора $w_{ij\alpha}t^\alpha$. Оказывается, что число h, вообще говоря, одно и то же, каковы бы ни были контравариантные векторы u^α и t^α; число h и есть второй из упомянутых арифметических инвариантов тривектора w_{ijk}. Чтобы его найти, надо построить тензор вида

$$D_{i\dots n_t [y_1 |z_1| y_2 z_2] \dots y_q] z_q}, \qquad [1]$$

где $t=\frac{1}{2}\,s-1$, и

$$D_{ijkl_1 m_1 \dots l_t m_t x_1 \dots x_q n_1 \dots n_t y_1 z_1 \dots y_q z_q} = w_{[ijk}\,w_{i_1 m_1 |n_1|}\dots w_{l_t m_t |n_t|}\,w_{x_1 |y_1 z_1|}\dots w_{x_q] y_q z_q};$$

тензор [1] должен обращаться в нуль при $q=h$, а при $q=h-1$ он должен быть неравным нулю.

* В моей работе „Алгебра тривектора“, ч. I (печатается во втором выпуске „Трудов Семинара по векторному и тензорному анализу“) инвариант s обозначен через $2s$, а инвариант h через $h+1$.

Кроме того, я установил неравенства, связывающие инварианты s и h между собой и с рангом r тривектора. Неравенства эти имеют следующий вид:

$$1 \leqslant h \leqslant \frac{s}{2};$$
$$s + h \leqslant r \leqslant s + \frac{h(h-1)}{2} + 1; \qquad [2]$$
$$s + 1 \leqslant r \leqslant \frac{\left(\frac{s}{2}+1\right)\left(\frac{s}{2}+2\right)}{2}.$$

Неравенства [2] — точные, т. е. указываемые ими границы не могут быть сужены.

Определения инвариантов s и h могут быть без труда распространены на случай кубической формы; правила для их вычисления в этом случае лишь немного сложнее. Для случая кубической формы мной также установлены следующие точные неравенства, связывающие s и h между собой и с рангом r:

$$0 \leqslant h \leqslant \left[\frac{s}{2}\right] - 1;$$
$$s + h \leqslant r \leqslant s + \frac{h(h+1)}{2};$$
$$s \leqslant r \leqslant s + \frac{\left[\frac{s}{2}\right]\left(\left[\frac{s}{2}\right]-1\right)}{2}.$$

Московский научно-исследовательский институт математики и механики.
Москва.

Поступило
4 VII 1944.

MATHÉMATIQUES

SUR QUELQUES INVARIANTS ARITHMÉTIQUES D'UN TRIVECTEUR ET D'UNE FORME CUBIQUE

Par G. GUREVIČ (GOUREWITCH)

(*Présenté par S. Bernstein, de l'Académie, le 4. VII. 1934*)

L'invariant arithmétique connu d'un trivecteur et d'un tenseur symétrique du troisième ordre (d'une forme cubique) est le rang r. J'ai trouvé quelques nouveaux invariants arithmétiques des tenseurs de ce type. Examinons en premier lieu le cas du trivecteur.

Soit w_{ijk} un trivecteur. Considérons les bivecteurs de la forme $w_{ij\alpha}\,u^\alpha$, où u^α est un vecteur contravariant arbitraire. Je démontre qu'en général tous les bivecteurs $w_{ij\alpha}\,u^\alpha$ ont le même rang s; il n'y a d'exception que pour le cas où le vecteur u^α satisfait à une certaine équation. Le nombre s est le premier des invariants indiqués; voici la règle pour le trouver (s est toujours un nombre pair): construisons le tenseur

$$w_{[ijk}\,w_{l_1 m_1 [n_1]}\,w_{l_2 m_2 [n_2]} \ldots\, w_{l_q m_q] n_q};$$

ce tenseur s'annule pour $q = \frac{1}{2}s$ et il est différent de 0, quand $q = \frac{1}{2}s - 1$.

Les considérations suivantes m'ont amené au second invariant h d'un trivecteur.* Si le rang d'un bivecteur v_{ij} est égal à s, il existe un espace à s dimensions dans lequel ce bivecteur peut être immergé; c'est l'espace du bivecteur v_{ij}. Soit w_{ijk} — un trivecteur, $w_{ijk}u^\alpha$ et $w_{ijk}t^\alpha$ — deux bivecteurs dont le rang est égal au premier invariant s. Désignons par $s+h$ le nombre des vecteurs linéairement indépendants parmi les $2s$ vecteurs dont s constituent l'espace du bivecteur $w_{ijk}u^\alpha$, et les autres s — l'espace du bivecteur $w_{ijk}t^\alpha$. J'ai démontré que le nombre h est en général le même quels que soient les vecteurs contravariants u et t; le nombre h est ainsi un invariant arithmétique du trivecteur w_{ijk}. Voici la règle pour trouver le nombre h: construisons le tenseur:

$$D_{t\ldots n_t[y_1|x_1|y_2|x_2]\ \ldots\ y_q]x_q}, \qquad [1]$$

où t est égal à $\frac{1}{2}\ s-1$, et

$$D_{ijkl_1m_1\ldots l_tm_tx_1\ \ldots\ x_qn_1\ldots n_ty_1z_1\ \ldots\ y_qz_q} = w_{[ijk}\,w_{i_1m_1|n_1|}\ldots w_{l_tm_t|n_t|}\,w_{x_1|y_1z_1|}\ldots w_{x_q]y_qz_q};$$

le tenseur [1] s'annule pour $q=h$ et il est différent de 0 pour $q=h-1$.

J'ai trouvé encore les inégalités suivantes qui lient les invariants s et h l'un à l'autre et au rang r du trivecteur:

$$\begin{gathered} 1\leqslant h\leqslant\frac{s}{2};\\ s+h\leqslant r\leqslant s+\frac{h(h+1)}{2}+1; \qquad [2]\\ s+1\leqslant r\leqslant\frac{\left(\frac{s}{2}+1\right)\left(\frac{s}{2}+2\right)}{2}. \end{gathered}$$

Les inégalités [2] son exactes, c'est à dire, les limites données par ces inégalités ne peuvent pas être réduites.

On peut étendre les invariants s et h au cas d'une forme cubique. Leurs définitions sont parfaitement analogues, les règles pour les trouver sont un peu plus compliquées. Les inégalités qui lient les invariants s et h l'un à l'autre et au rang r de la forme cubique ont dans ce cas la forme suivante:

$$\begin{gathered} 0\leqslant h\leqslant\left[\frac{s}{2}\right]-1;\\ s+h\leqslant r\leqslant s+\frac{h(h+1)}{2};\\ s\leqslant r\leqslant s+\frac{\left[\frac{s}{2}\right]\left(\left[\frac{s}{2}\right]-1\right)}{2}. \end{gathered}$$

Ces inégalités sont exactes aussi.

Institut de Mathématiques et de Mécanique.
Moscou.

Manuscrit reçu
le 4. VII. 1934.

---

* Dans mon article „L'algèbre du trivecteur", partie 1-ère qui paraîtra dans Travaux du „Séminaire pour le calcul vectoriel et tensoriel". fasc. II, Moscou, j'ai désigné l'invariant s par $2s$ et l'invariant h par $h+1$.

Г. Б. ГУРЕВИЧ

ПРИВЕДЕНИЕ ТРИВЕКТОРА К КАНОНИЧЕСКОМУ ВИДУ В ОДНОМ ОСОБОМ СЛУЧАЕ

(*Представлено академиком С. Н. Бернштейном 4 VII 1934*)

Можно легко доказать, что любой тривектор w_{ijk} может быть приведен к виду

$$w_{ijk} = \sum_{x,y=1}^{x,y=b} a^{xy}_{[i} p^x_j p^y_{k]} \qquad [1]$$

где $p^1, p^2, \ldots p^b$ — линейно-независимые векторы, векторы же a могут быть связаны линейными зависимостями. Я поставил себе следующую проблему: для данного тривектора w_{ijk} найти b наименьшее из возможных в представлениях его в виде [1].

Следующая теорема решает эту проблему в некоторых случаях. Введем обозначение:

$$D_{ijkl_1 m_1 \cdots l_q m_q x_1 \cdots x_q n_1 \cdots n_q y_1 z_1 \cdots y_q z_q} = \\ = W_{[ijk} W_{l_1 m_1 | n_1 |} \ldots W_{l_q m_q | n_q |} W_{x_1 | y_1 z_1 |} \ldots W_{x_q] y_q z_q}. \qquad [2]$$

Для того чтобы тривектор w_{ijk} можно было привести к виду [1] с числом векторов p, равным b, необходимо, чтобы

$$D_{i \ldots n_{q-1} [n_q y_1 z_1 y_2 | z_2 | y_3 | z_3 | \ldots y_q | z_q |} W_{xg]z} = 0, \qquad [3]$$

где $q = b - 2$. Условие [3] будет и достаточно, если, кроме того,

$$D_{i \ldots n_{q-1} [n_q y_1 z_1 y_2 | z_2 | y_3 | z_3 | \ldots y_q] z_q} \neq 0, \qquad [4]$$

где q также равно $b - 2$. В последнем случае можно в левой части неравенства [4] фиксировать индексы, не стоящие под знаком альтернации, так, что получится поливектор порядка b, неравный нулю. Можно показать что этот поливектор простой, т. е. равен альтернированному произведению b векторов; эти b векторов и будут векторами $p^1, \ldots p^b$, фигурирующими в правой части [1].

Мне известны некоторые случаи, когда условия [3] и [4] будут совместны; например, так обстоит дело, если в [1] векторы a линейно-независимы; число измерений пространства может быть при этом любым. Однако в общем случае, из обращения в нуль левой части [3] следует обращение в нуль и левой части [4]. Таким образом, указанная выше теорема дает возможность привести тривектор к каноническому виду лишь для некоторых особых случаев.

Московский научно-исследовательский институт математики и механики.

Поступило 4 VII 1934.

MATHÉMATIQUES

RÉDUCTION D'UN TRIVECTEUR À UNE FORME CANONIQUE DANS UN CAS SPÉCIAL

Par G. GUREVIČ (GOUREWITCH)

(Présenté par S. Bernstein, de l'Académie, le 4. VII. 1934)

On démontre aisément que tout trivecteur w_{ijk} peut être réduit à la forme

$$w_{ijk} = \sum_{x,y=1}^{x,y=b} a^{xy}_{[i} \overset{x}{p}_j \overset{y}{p}_{k]}, \qquad [1]$$

où $\overset{1}{p}, \overset{2}{p}, \ldots \overset{b}{p}$ sont des vecteurs linéairement indépendants et les vecteurs a peuvent être liés par quelques relations linéaires. Posons le problème suivant: trouver pour un trivecteur w donné le plus petit nombre b possible de vecteurs p dans l'égalité de la forme [1].

Le théorème suivant résout ce problème pour un cas spécial. Introduisons la notation:

$$D_{ijk\, l_1 m_1 \ldots l_q m_q x_1 \ldots x_q n_1 \ldots n_q y_1 z_1 \ldots y_q z_q} = \\ = W_{ijk}\ W_{l_1 m_1 | n_1 |} \ldots W_{l_q m_q | n_q |}\ W_{x_1 | y_1 z_1 |} \ldots W_{x_q] y_q z_q}. \qquad [2]$$

Pour qu'il soit possible de réduire un trivecteur w_{ijk} à la forme [1] avec le nombre de vecteurs p égal à b, il faut que

$$D_{i \ldots n_{q-1}\, [n_q y_1 z_1 y_2 | z_2 | y_3 | z_3 | \ldots y_q | z_q |}\ W_{xy] z} = 0, \qquad [3]$$

q étant égal à $b-2$.

La condition [3] est suffisante, si, en outre, nous avons:

$$D_{i \ldots n_{q-1}\, [n_q y_1 z_1 y_2 | z_2 | y_3 | z_3 | \ldots y_q] z_q} \neq 0, \qquad [4]$$

où q est de même égal à $b-2$. Si l'inégalité [4] a lieu, on peut fixer dans sa partie gauche tous les indices qui ne sont pas soumis au signe de l'alternation de sorte qu'on obtienne un multivecteur de l'ordre b différent de 0. Je démontre que dans le cas en question ce multivecteur est simple, c'est à dire qu'il est égal au produit alterné de b vecteurs; ces b vecteurs sont les vecteurs p qui figurent dans la forme canonique [1].

On peut indiquer certains cas où les conditions [3] et [4] sont compatibles, par exemple, le cas où tous les vecteurs a dans [1] sont linéairement indépendants, le nombre de dimensions de l'espace étant quelconque. Dans le cas général, si le tenseur dans la partie gauche de [3] est égal à 0, le tenseur dans la partie gauche de [4] s'annule aussi. Ainsi le théorème indiqué ne donne la réduction d'un trivecteur à une forme canonique que pour des cas spéciaux.

Institut de Mathématiques et de Mécanique.
Moscou.

Manuscrit reçu
le 4. VII. 1934.

ФИЗИКА

Е. М. БРУМБЕРГ и академик С. И. ВАВИЛОВ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОГО ПОЛЯ

Интерференционные опыты, производившиеся до сих пор, осуществлялись с помощью интенсивных световых пучков или, при работе с очень слабыми интенсивностями, фотографированием в течение очень большого времени (Тэйлор, Бэбкок и др.). В обоих случаях получается правильное волнообразное строение интерференционного поля и с экспериментальной точки зрения вопрос о микро-состоянии процесса остается открытым.

Разработанный нами недавно метод визуальных измерений статистических световых флуктуаций ([1]), основанный на большой чувствительности глаза, адаптированного в темноте и на существовании резкого порога зрительного раздражения, дал возможность обнаружить и измерить относительные флуктуации когерентных лучей. Этот же метод был применен и к исследованию микро-структуры интерференционного поля.

§ 1. Установка оставалась в основном той же самой, как и в указанной первой работе, в которой можно найти подробности. Свет от лампочки накаливания, питавшейся аккумуляторами, пропускался через зеленый фильтр ($\lambda \sim 550\,m\mu$) и падал на щель. Для устранения сглаживающего действия длительности зрительного ощущения на наблюдавшиеся флуктуации, свет, как и в прежней работе, при помощи вращающегося сектора периодически пропускался только в течение 0.1 сек., остальные 0.9 сек. периода он прерывался непрозрачным вращающимся диском. На пути лучей ставилась двойная щель Юнга таким образом, что на сетчатке глаза, перед которым помещалась линза, появлялись интерференционные полосы. Между двойной щелью и линзой устанавливалась диафрагма с двумя круглыми отверстиями), располагавшимися по возможности точно в серединах светлой и соседней темной полосы. Диаметры каждого отверстия равнялись приблизительно 0.37 ширины полной полосы (светлая + темная полосы). Для глаза наблюдателя угловые размеры отверстий равнялись 20′. Диафрагма вырезала из интерференционной картины две точки, лежащие одна над другой, которые, в случае большой интенсивности, соответствовали серединам светлой и темной полосы. Верхняя часть в двойной щели Юнга могла быстро закрываться лезвием бритвы при помощи простого приспособления таким образом, чтобы нижняя щель оставалась вполне открытой. В этом случае в поле врения глаза находились две зеленые точки одна над другой и в стороне от них постоянно светившаяся красная фиксационная точка в угловом расстоянии около 3.5°. Подробности о фиксационной точке см. в цитированной работе.

§ 2. При достаточно сильном свете и обеих открытых щелях Юнга при каждом прохождении вращающегося сектора видна вспышка в верхнем отверстии диафрагмы, нижнее отверстие остается темным. Если верхняя часть двойной щели закрывалась, то оба отверстия светились с одинаковой интенсивностью при каждом прохождении сектора.

После того как достигалось состояние полной адаптации глаза и интенсивность света понижалась до значения зрительного порога, регулярность процесса исчезала. Когда обе части двойной щели были открыты, то нижнее отверстие оставалось попрежнему всегда темным,

в то время как в верхнем отверстии наблюдались флуктуации света, т. е. вспышки не появлялись регулярно при каждом прохождении сектора, иногда при его прохождении оба отверстия оставались темными. Интерференционная картина сохраняла следовательно до некоторой степени свою регулярность и при этих условиях, поскольку места, соответствующие темным полосам оставались всегда темными, на месте светлой полосы интенсивность менялась, однако, совершенно беспорядочно. Когда закрывалась верхняя щель, то оба отверстия вспыхивали беспорядочно; флуктуации в них происходили независимо.

§ 3. Эти наблюдения доказывают очевидно мгновенную беспорядочность состояния в области светлых полос интерференции, если конечно флуктуации не вызываются физиологическими причинами. Для устранения этого возражения были произведены количественные измерения тем же методом, как и в цитированной работе. Вспышки и прохождения регистрировались на бумажной ленте хронографа и затем подвергались статистическому анализу. Вдвигая на пути лучей стеклянные пластинки или нейтральные фильтры, можно изменять вероятность вспышек и по кривой $w = f(x)$, где x — коэффициент экстинкции, можно определить по формуле:

$$w = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{n_0}{2}}\,\frac{(1-x)}{\sqrt{x}} \qquad [1]$$

среднее число статистических элементов (фотонов) n_0, отвечающее порогу раздражения. В интерференционной картине были произведены следующие измерения. При закрытой верхней щели Юнга измерялась вероятность вспышек w при различном числе G стекол, вынимавшихся из пути лучей. В таблицах 1 и 2 приведены результаты двух таких измерений, выполненных одним из нас (Б.). Обозначения в таблице те же, как и в цитированной работе. При графическом изображении зависимости w от $\frac{(1-x)}{\sqrt{x}}$ получаются прямые, по наклону которых согласно [1] вычисляются n_0, оказавшееся равным в обоих случаях 54.

Таблица 1 — Tabelle 1

G	α	x	$\frac{(1-x)}{\sqrt{x}}$	$\mathfrak{N}$	N	w
4	1.00	0.88	0.128	79	102	0.77
3	0.93	0.82	0.198	111	176	0.63
2	0.86	0.76	0.275	90	187	0.48
1	0.80	0.71	0.340	45	148	0.30

Таблица 2 — Tabelle 2

G	α	x	$\frac{(1-x)}{\sqrt{x}}$	$\mathfrak{N}$	N	w
4	1.00	0.91	0.094	60	82	0.73
3	0.93	0.85	0.163	60	104	0.56
2	0.86	0.80	0.222	19	54	0.35
1	0.80	0.75	0.286	14	66	0.21

После окончания этих измерений открывалась верхняя часть двойной щели и таким образом могла происходить интерференция. По теории волн энергия монохроматического излучения распределяется внутри интерференционной полосы по закону $a^2(1+\cos\varphi)$, где a — амплитуда интерферирующих лучей и φ их относительная фаза. В нашем опыте, как указывалось, отверстия в диафрагме были круглыми, поэтому отно-

шение r интенсивностей в случае двух и соответственно одной действующей щели должно в среднем выражаться так:

$$R = \frac{a^2 \int_0^{\psi_0} \int_0^{2\pi} \psi \,[1 + \cos(\psi \cos\alpha)]\, d\alpha\, d\psi}{\frac{a^2}{2} \int_0^{\psi_0} \int_0^{2\pi} \psi \, d\alpha \, d\psi}$$

ψ и α — полярные координаты, ψ_0 — радиус круга в угловой мере, α — азимут; очевидно что $\varphi = \psi \cos\alpha$. В нашем случае $\psi_0 = 2\pi \cdot 0.185$ не очень велико, поэтому приближенно находим:

$$R = 4 - \frac{\psi_0^2}{4} = 3.66.$$

Естественно ожидать в соответствии с результатами фотографических опытов с малыми интенсивностями, что среднее число фотонов на месте светлой полосы в случае совместного действия обеих щелей увеличится во столько же раз. В опытах таблицы 1 вероятность w при 4 вынутых стеклах равнялась 0.77. При открытии второй щели w поднялось сразу до 1. При вдвижении серого фильтра, ослабляющего свет в 3.15 раза w уменьшалась до 0.43. При графическом изображении результатов таблицы 1 можно вычислить, что для достижения первоначальной вероятности 0.77 свет должен быть ослаблен еще в 1.16 раза. Общее ослабление равно $3.15 \times 1.16 = 3.65$, т. е. получается хорошее подтверждение ожидавшегося результата, получаемого на этот раз не измерением энергии, а статистическим счетом флуктуаций. В случае опытов таблицы 2 согласие найденное таким же способом величины 3.30 с теоретическим значением 3.66 не столь хорошо, но в отношении порядка величины удовлетворительно.

§ 4. Описанные опыты доказывают следовательно качественно и количественно, что обычная интерференционная картина является только статистическим, средним результатом. Наблюдавшиеся флуктуации не могут интерпретироваться как классические флуктуации в поле излучения температурного источника, ибо когерантные лучи обнаруживают беспорядочные изменения интенсивности относительно друг друга,* что совершенно противоречит классическому толкованию.

Строго говоря, классическая статистика, применяемая нами в первой работе и здесь, не может быть вполне справедливой для температурного излучения.** Согласно теории флуктуаций в черном излучении Эйнштейна средний квадрат флуктуаций $(\overline{\Delta E_0})^2$ выражается так:

$$(\Delta E_0)^2 = h\nu + \frac{c^3}{8\pi\nu^2 \Delta\nu} \frac{E_0^2}{v_0}$$

Подставляя для E_0 формулу Планка и приводя значение средней флуктуации к единице объема v_0 и к одной и той же средней плотности излучения, находим:

$$\overline{(\Delta E_0)^2} = (h\nu)^2 \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \Delta\nu \left[1 + \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\right] \qquad [2]$$

* Отсюда следует, что флуктуации в различных светлых полосах интерференционной картины должны протекать независимо.

** Мы обязаны этим напоминанием М. П. Бронштейну.

Области применения классической статистики соответствует только первый член этой формулы (идеальный фотоновый газ). Однако, для $\lambda \sim 550$ mμ и $T \sim 3000°$ второй член составляет приблизительно только 10^{-4} первого. Если следовательно формула [2] вообще применима к неравновесному температурному излучателю (вольфрамовая лампа накаливания), то имеется полное основание для применения классической статистики, что впрочем доказано и экспериментально.

Однако вопрос о различных статистических законах световых флуктуаций для разных излучателей приобретает самостоятельное значение, поскольку флуктуации измеримы. С точки зрения квантовой, точно также как и классической волновой теории, данные о спектральном участке, поляризации и средней интенсивности излучения еще не вполне исчерпывают его специфические свойства. Согласно [2] можно например выделить два пучка света от двух черных излучателей в той же спектральной области с одинаковой средней интенсивностью и поляризацией, которые, однако, по колебаниям интенсивности могут сколь угодно отличаться один от другого. Так например флуктуации для 30 000° будут в $\sqrt{1.73}$ раз больше чем для 3000°. Принципиально это свойство может быть применено например для измерения температуры очень горячих звезд, если конечно практически возможно сохранить среднюю интенсивность излучения звезды постоянной в течение опыта. Исследование флуктуаций люминисцирующих источников света может с другой стороны привести к некоторым выводам о механизме соответствующих процессов.

Государственный оптический институт.
Ленинград.

Поступило
2 VIII 1934.

PHYSIK

DIE STATISTISCHE STRUKTUR DES INTERFERENZFELDES

Von E. BRUMBERG und S. WAWILOW, Mitglied der Akademie

Die bisher angestellten Interferenzversuche wurden entweder an intensiven Lichtbündeln verwirklicht, oder im Falle von sehr schwachen Intensitäten auf photographischem Wege mit sehr langen Expositionsdauern (Taylor, Babcock u. a. m.) Allemal erhält man dieselbe streng wellenmässige Regularität der Struktur des Interferenzfeldes, und von der experimentellen Seite bleibt die Frage vom Mikrozustand des Vorganges noch offen.

Die unlängst von uns entwickelte Methode visueller Messung der statistischen Lichtschwankungen ([1]), die auf der grossen Empfindlichkeit des dunkeladaptierten Auges und der Existenz einer scharf ausgeprägten Reizschwelle beruht, bot uns die Möglichkeit, die relativen Schwankungen der kohärenten Strahlen zu messen. Es schien uns daher lohnend, diese Methode zur Untersuchung der Mikrostruktur des Interferenzfeldes anzuwenden.

1. Die hier benutzte Anordnung war im wesentlichen dieselbe, wie in der eben zitierten Arbeit, auf welche wir für die Einzelheiten verweisen. Das Licht eines von Akkumulatoren gespeisten Glühlämpchens wurde durch ein grünes Lichtfilter ($\lambda \sim 550$ mμ) gelassen und fiel auf einen Spalt. Um die ausgleichende Wirkung der Nachdauer der Lichtempfindung auf die zu beobachtenden Schwankungen auszuschalten, wurde das Licht, wie

in der vormaligen Arbeit, von einem rotierenden Sektor periodisch nur während 0.1 sec. durchgelassen, um während weiterer 0.9 sec. von der undurchsichtigen Scheibe aufgehalten zu werden. In den Strahlengang wurde ein Young'scher Doppelspalt eingefügt, so dass auf der Netzhaut des beobachtenden Auges, vor dem eine Linse sich befand, monochromatische Interferenzstreifen erschienen. Zwischen dem Doppelspalt und der vor dem Auge stehenden Linse wurde eine Blende aufgestellt mit zwei kleinen runden Öffnungen, die in ihrer Einstellung möglichst genau der Mitte des hellen bzw. des nächsten dunklen Interferenzstreifens angepasst wurden. Die Durchmesser der beiden Öffnungen betrugen angenähert 0.37 der Gesamtbreite eines Interferenzstreifens (hell — dunkel). Für das Auge des Beobachters betrug das Winkelmass der Öffnungen 20′. Diese Blende schnitt aus dem Interferenzbilde zwei übereinanderliegende Pünktchen heraus, die im Falle grosser Intensität der Mitte des hellen bzw. des dunklen Streifens entsprechen. Der obere von den beiden Young'schen Spalten konnte mittels einer einfachen Vorrichtung von einer Rasiermesserklinge rasch zugedeckt werden und zwar so, dass dabei der untere Spalt vollständig frei und offen blieb. In diesem Falle kamen im Sehfelde zwei grüne Punkte übereinander zu liegen und abseits davon ein stetig leuchtender roter Fixationspunkt in etwa 3.5° Abstand. Über die Anordnung des Fixationspunktes ist näheres in der zitierten Arbeit zu finden.

2. Bei hinreichend starkem Lichte und bei offenem Stande beider Teile des Doppelspaltes, wurde jeder Durchgang des rotierenden Sektors von einem Aufblitzen in der Öffnung der Blende begleitet, während die untere Öffnung dunkel blieb. Bei zugedecktem oberem Spalt leuchteten beide Öffnungen mit der gleichen Intensität bei jedem Durchgang des Sektors auf.

Sobald nun aber nach Erreichung vollständiger Dunkeladaptation des Auges die Intensität des Lichts bis an die Reizschwelle herabgesetzt wurde, da verschwand die Regelmässigkeit des Vorganges. Wenn beide Teile des Doppelspaltes geöffnet waren, blieb die untere Öffnung wie vormals anhaltend dunkel, während in der oberen Lichtschwankungen einsetzten, indem die Aufblitze nicht mehr jeden Durchgang des Sektors begleiteten und bisweilen blieben beide den Öffnungen im Schirme entsprechenden Stellen dunkel. Das Interferenzbild behielt also auch in diesen Bedingungen einigermassen seine Regularität, insofern als die den dunklen Streifen entsprechenden Stellen anhaltend dunkel blieben. An der Stelle des hellen Streifens variierte aber die Intensität ganz ordnungslos. Wurde der obere Spalt zugedeckt, so blitzten die beiden Öffnungen ordnungslos auf, indem deren Fluktuationen kein Anzeichen von Koppelung aufwiesen, sondern unabhängig von einander verliefen.

3. Diese Beobachtungen liefern offensichtlich einen Nachweis momentaner Ordnungslosigkeit in den hellen Interferenzstreifen, insoweit wenigstens die Fluktuationen nicht durch physiologische Ursachen vorgetäuscht sind. Zur Beseitigung dieses Einwandes wurden quantitative Messungen nach der in der zitierten Arbeit dargelegten Methode vorgenommen. Die Aufblitze und Durchgänge wurden auf dem Papierbande des Chronographen registriert und statistisch-analytischer Bearbeitung unterworfen. Durch Einschalten von Glasplatten oder neutralen Lichtfiltern in den Strahlengang konnte man die Wahrscheinlichkeit w der Aufblitze verändern nnd nach der Kurve $w = f(x)$, wo x der Extinktionskoeffizient ist, liess sich auf Grund der Formel

$$w = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{n_0}{2}}\,\frac{1-x}{\sqrt{x}} \qquad [1]$$

die mittlere Zahl der statistischen Elemente (Photonen) n_0 berechnen, die der Reizschwelle entspricht. Es wurden folgender Art Messungen im Interferenzfelde angestellt. Während der obere Teil des Doppelspaltes zugedeckt blieb, wurde die Wahrscheinlichkeit w der Aufblitze bei wechselnder Anzahl G aus dem Strahlengange herausgenommener Glasplatten gemessen. In den Tabellen 1 und 2 sind die Ergebnisse zweier solchen Messungsreihen zusammengestellt, die von einem von uns (B.) gemacht wurden.* Die Bezeichnungen in der Tabelle sind dieselben, wie in der zitierten Arbeit. Bei graphischer Darstellung der Abhängigkeitsbeziehung von w zu $\frac{1-x}{\sqrt{x}}$ erhält man die Geraden, nach deren Neigung auf Grund von (1) n_0 in beiden Fällen zu 54 berechnet wurde.*

Nach Erledigung einer solchen Messreihe wurde auch der obere Teil des Doppelspaltes geöffnet, so dass die Interferenzerscheinungen sich frei abspielen konnten. Nach der Wellentheorie ist die Energie einer monochromatischen Strahlung innerhalb des Interferenzstreifens nach der Formel $a^2(1+\cos\varphi)$ verteilt, wo a die Amplitude der interferierenden Strahlen und φ deren relative Phase bedeutet. Da in unserem Versuche, wie gesagt, die Öffnungen in der Blende kreisförmig waren, so muss das Verhältnis R der den Fällen von zwei bzw. einem wirkenden Spalte entsprechenden Intensitäten im Durchschnitt folgendermassen sich ausdrücken lassen:

$$R = \frac{a^2 \int_0^{\psi_0} \int_0^{2\pi} \psi \,[1+\cos(\psi\cos\alpha)]\, d\alpha\, d\psi}{\frac{a^2}{2} \int_0^{\psi_0} \int_0^{2\pi} \psi\, d\alpha\, d\psi},$$

wo ψ und α die polaren Koordinaten sind. ψ_0 — der Radius des Kreises im Winkelmass und α — der Azimut; es ist ersichtlich, dass $\varphi = \psi\cos\alpha$. Da in unserem Falle $\psi_0 = 2\pi\,0.185$ nicht zu gross war, so ergibt sich für R angenähert: $4 - \frac{\psi_0^2}{4} = 3.66$.

Man darf nun im Einklang mit den Ergebnissen der photographischen Versuche mit kleinen Intensitäten erwarten, dass die mittlere Zahl der Photonen an der Stelle des hellen Streifens für den Fall des Offenstehens beider Spalte in demselben Verhältnis von 3.66 anwachsen muss. Im Falle der Tabelle 1 war die Wahrscheinlichkeit w bei 4 herausgenommenen Gläsern gleich 0.77. Wenn man nun den zweiten Spalt öffnete, stieg w sofort bis auf 1 an; durch Einschiebung eines grauen Lichtfilters, der das Licht 3.15 mal schwächte, sank w bis auf 0.43 herab. Nach der graphischen Darstellung der Ergebnisse von Tabelle 1 kann man nun berechnen, dass zur Erreichung der ursprünglichen Wahrscheinlichkeit 0.77 das Licht noch 1.16 mal abgeschwächt werden muss. Da nun $3.15 \times 1.16 = 3.65$, so erhalten wir also eine gute Bestätigung des erwarteten Sachverhalts. In Falle von Tabelle 2 war die Übereinstimmung der auf analoge Weise gefundenen Zahl 3.30 mit der theoretischen 3.66 etwas schlechter, doch der Grössenordnung nach immerhin befriedigend.

4. Die beschriebenen Versuche beweisen also qualitativ sowie auch quantitativ, dass das übliche Interferenzbild nur ein statistisches Mittel

* Siehe die Tabellen im russischen Texte, S. 323.

darstellt. Die beobachteten Schwankungen sind keineswegs die klassischen Fluktuationen im Strahlungsfelde eines Temperaturstrahlers, da, wie gesagt, auch die kohärenten Strahlen relative Schwankungen gegeneinander aufweisen, was der klassischen Auffassung direkt widerspricht.

Streng genommen kann die klassische Statistik, die in unserer zitierten Mitteilung sowie auch hier angewandt wurde, für die Temperaturstrahlung nicht vollauf Geltung haben.* Laut der Einstein'schen Theorie der Fluktuationen der schwarzen Strahlung wird das mittlere Quadrat der Schwankungen $\overline{(\Delta E_0)^2}$ folgendermassen ausgedrückt:

$$\overline{(\Delta E_0)} = h\nu E_0 + \frac{c^3}{8\pi\nu^2\Delta\nu} \cdot \frac{E_0^2}{v_0}$$

Nach Einsetzen des Planck'schen Ausdrucks für E_0 und Reduktion von $\overline{(\Delta E_0)^2}$ auf die Volumeinheit und auf dieselbe mittlere Energiedichte erhält man:

$$\overline{(\Delta E_0)}^2 = (h\nu)^2 \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \Delta\nu \left[1 + \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right] \qquad [2]$$

Nur das erste Glied dieser Formel entspricht dem Gültigkeitsgebiete der gewöhnlichen Statistik (Photonen-Gas). Es ist jedoch leicht zu ersehen, dass für $\lambda \sim 550\,\mathrm{m}\mu$ und $T \sim 3000°$ das zweite Glied zum ersten in einem Verhältnis von etwa 10^{-4} steht. So lange also überhaupt die Formel [2] auch auf einen nichtschwarzen Temperaturstrahler (Wolfram-Glühlampe) anwendbar bleibt, ist man wohl berechtigt die klassische Statistik zu gebrauchen, was übrigens auch experimentell bestätigt ist.

Nun erwirbt aber die Frage von den verschiedenen statistischen Gesetzen der Lichtschwankungen für verschiedene Strahler ein selbständiges Interesse, insofern die Schwankungen messbar werden. Vom Standpunkte der Quantentheorie, sowie auch der klassischen Wellenauffassung erschöpfen die Angaben des Spektralgebiets, der Polarisation und der mittleren Intensität die spezifischen Eigenschaften der Strahlung noch nicht vollständig. Man kann nämlich nach [2] Lichtbündel von zwei schwarzen Strahlern in demselben Spektralgebiet, mit derselben mittleren Intensität und Polarisation aussondern, die dennoch hinsichtlich ihrer Intensitätsschwankungen beliebig weit verschieden sein können. So müssen, z. B., laut [2] die Fluktuationen für 30000°. $\sqrt{1.73}$ mal grösser sein als für 3000°. Diese Eigenschaft lässt sich im Prinzip z. B. zur Temperaturbestimmung von sehr heissen Sternen anwenden, wenn man einer ausreichenden Stetigkeit der mittleren Ausstrahlungsintensität des Gestirnes während der erforderlichen Zeitspanne sich vergewissern kann. Die Untersuchung der Fluktuationen der lumineszierenden Lichtquellen kann wiederum einige Aufschlüsse über den Mechanismus der entsprechenden Vorgänge bringen.

Staatliches Optisches Institut.
Leningrad.

Eingegangen
d. 2. VII. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

1. E. M. Brumberg und S. I. Wawilow. Bull. de l'Acad. d. Sci. de l'URSS, № 7, 919 (2933), 1933 (deutsch).

---

* Wir verdanken diese Bemerkung M. P. Bronstein.

ФИЗИКА

А. И. АНСЕЛЬМ

К ТЕОРИИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ИОНИЗАЦИИ НА РАСКАЛЕННЫХ МЕТАЛЛАХ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 3 VII 1934*)

Явление поверхностной ионизации заключается в том, что нейтральные атомы щелочных металлов, падающие на раскаленную поверхность металла (вольфрам, молибден, тантал), испаряются с него частью ионизованными. Это явление было экспериментально обнаружено и изучено, для атомов цезия, испаряющихся с поверхности раскаленного вольфрама, в работах Лангмюра и Кингдона [1] и Беккера [2]. Поверхностная ионизация рубидия и калия, на чистом и окисленном вольфраме, наблюдалась Киллианом [3].

Наконец, Эдит Майер [4] наблюдала зависимость ионизации атомов калия от природы раскаленного металла (вольфрам, тантал, молибден).

Термодинамическая теория поверхностной ионизации была развита Лангмюром и Кингдоном [5] и привела к следующему простому соотношению

$$\frac{\nu_p}{\nu_a} = \frac{1}{2} e^{\frac{\varepsilon(\varphi - V_i)}{KT}} \qquad [1]$$

где ν_p и ν_a — числа положительных ионов и нейтральных атомов испаряющихся с 1 см^2 поверхности в 1 секунду, ε — заряд электрона, φ — работа выхода металла, на поверхности которого ионизуются атомы щелочного металла, с потенциалом ионизации V_i, $K = 1.36 \cdot 10^{-16}$ эрг/град. (постоянная Больцмана) и T — абсолютная температура ионизирующей поверхности.

Из [1] видно, что характер явления существенно зависит от того будет ли $\varphi > V_i$ или $\varphi < V_i$. Все приведенные выше экспериментальные работы относятся к первому случаю.

В недавно опубликованной работе Моргулиса [6] исследована поверхностная ионизация атомов натрия на вольфраме ($V_i = 5.12$ вольта и $\varphi = 4.52$ вольта), относящаяся ко второму случаю: $\varphi < V_i$.

Во всех цитированных выше работах, которые, в общем, хорошо подтверждают формулу [1], исследовалась главным образом, температурная зависимость отношения ν_p/ν_a, а не его абсолютное значение.

В настоящей заметке мы пытаемся построить кинетическую теорию поверхностной ионизации.

В основу наших рассуждений мы положим Зоммерфельдовскую модель металла [7] со свободным электронным газом и с работой выхода

$$\varphi = W_a - W_i, \qquad [2]$$

где W_a и W_i, соответственно, „внешняя“ и „внутренняя“ работы выхода. Отражение атомов от поверхности раскаленного металла мы рассматриваем по Лангмюру, как последовательные конденсацию и испарение. Среднее время жизни атома в адсорбированном состоянии, по теории Френкеля [8], равно

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{u}{KT}} \qquad [3]$$

где τ_0 период теплового колебания адсорбированного атома, u теплота адсорбции и T абсолютная температура. Воспользовавшись для u данными Тейлора и Лангмюра (9) над испарением цезия с вольфрама, и полагая $\tau_0 \cong 10^{-13}$ сек. и $T \cong 2500°$ K, получим как нижний предел

$$\tau \cong 10^{-9} \text{ секунды.} \qquad [4]$$

Следует отметить, что в большинстве случаев τ достигает значительно больших значений.

В основе последующих рассуждений лежит предположение, что энергетический уровень V_i, валентного электрона адсорбированного атома, очень мало смещается и расширяется в поверхностном поле металла. Это предположение может быть обосновано только последующим совпадением выводов теории с экспериментом, так как нам слишком мало известна природа поверхности металла. С другой стороны мы предполагаем, что изоэнергетические (только такие мы и рассматриваем, как наиболее вероятные) переходы электрона с валентного уровня адсорбированного атома в металл (без учета статистически свободных электронов) и обратно очень вероятны за время τ.

Пользуясь соотношением неопределенности Гейзенберга $\Delta E \Delta t \cong h$, можно показать, что оба предположения: сохранение дискретного невозмущенного уровня энергии V_i, в адсорбированном атоме, и малое время его жизни в нейтральном состоянии, не противоречат друг другу. Простые вычисления показывают, что одновременно должны выполняться неравенства: $\Delta t \ll 10^{-9}$ сек. и $\Delta t \gg 10^{-15}$ сек., совместные друг с другом. Если между валентным электроном адсорбированного атома, и свободными электронами металла устанавливается, за время τ, равновесное состояние, то мы вправе уровень V_i рассматривать, как одно из возможных (дополнительных) состояний для свободных электронов металла. Вероятность, что состояние с полной энергией E окажется не занятым электроном пропорциональна, по Ферми (10),

$$1 - \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{E}{KT}} + 1} = \frac{1}{1 + Ae^{-\frac{E}{KT}}} \qquad [5]$$

Очевидно, что число положительных ионов ν_p, испаряющихся с 1 см^2 поверхности раскаленного металла, в 1 секунду, пропорционально вероятности того, что состояние валентного электрона, в адсорбированном атоме, свободно, т. е.

$$\nu_p = \frac{C}{1 + Ae^{\frac{\varepsilon V_i}{KT}}}, \qquad [6]$$

так как полная энергия валентного электрона $E = -\varepsilon V_i$.

Так как электронный газ в металле остается вырожденным и при самых высоких температурах достижимых на опыте, то

$$\lg A = \frac{E_m}{KT}, \qquad [7]$$

где E_m полная энергия свободного электрона обладающего максимальной кинетической энергией εW_i, т. е.

$$E_m = -\varepsilon W_a + \varepsilon W_i = -\varepsilon (W_a - W_i) = -\varepsilon\varphi. \qquad [8]$$

Из [6] [7] и [8] следует

$$\nu_p = \frac{C}{1 + e^{\frac{\varepsilon (V_i - \varphi)}{KT}}}, \qquad [9]$$

где постоянная C не зависит ни от температуры, ни от знака разности $V_i - \varphi$. При $V_i - \varphi < 0$ и $T \to 0$ все отраженные от поверхности металла частицы испаряются в виде положительных ионов, т. е.

$$\nu_{p_0} = \nu_0, \qquad [10]$$

где ν_{p_0} — число положительных ионов, при $V_i - \varphi < 0$ и $T \to 0$, а ν_0 — общее число частиц, испаряющихся с единицы поверхности в единицу времени. Из [9] следует, что

$$\nu_{p_0} = C. \qquad [11]$$

С другой стороны, в общем случае,

$$\nu_0 = \nu_a + \nu_p \qquad [12]$$

поэтому

$$\nu_p = \frac{\nu_0}{1 + e^{\frac{\varepsilon (V_i - \varphi)}{KT}}} = \frac{\nu_a + \nu_p}{1 + e^{\frac{\varepsilon (V_i - \varphi)}{KT}}} \qquad [13]$$

или

$$\frac{\nu_p}{\nu_a} = e^{\frac{\varepsilon (\varphi - V_i)}{KT}} \qquad [14]$$

что, с точностью до множителя $\frac{1}{2}$, совпадает с формулой [1].

Следует отметить, что, недавно опубликованные, наблюдения Коплея и Финпса [11] над абсолютной величиной ν_p/ν_a (калий на вольфраме) подтвердили формулу [14], а не [1].

Противоречие между формулой [1], выведенной термодинамическим путем, и опытом, объясняется, с нашей точки зрения (не совпадающей с мнением цитированных выше авторов), тем, что при выводе выражения [1] пользуются теоретической формулой Дэшмена [12] для термоэлектронной эмиссии:

$$\nu_e = \frac{4\pi m_e K^2}{h^3} T^2 e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{KT}}, \qquad [15]$$

где ν_e — поток электронов с 1 см² поверхности в 1 секунду, m_e — масса электрона, k и h — постоянные Больцмана и Планка. Выражение [15] не совпадает с экспериментом [13], который дает для множителя перед T^2 вдвое меньшее значение, равное $\frac{2\pi m_e K^2}{h^3}$, не объясненное, до настоящего времени, теорией. Если изменить формулу [15] так как это требует опыт, то и термодинамическая теория приводит к выражению [14].

Я выражаю свою искреннюю признательность проф. И. Е. Тамму за обсуждение вопросов, связанных с настоящей работой и проф. Я. И. Френкелю за критический просмотр рукописи.

Физический институт
Ленинградского университета.

Поступило
3 VII 1934.

PHYSIK

ZUR THEORIE DER OBERFLÄCHENIONISATION AUF GLÜHENDEN METALLEN

Von A. ANSELM

(*Vorgelegt von S. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 3. VII. 1934*)

Die Erscheinung der Oberflächenionisation besteht darin, dass auf eine glühende Metalloberfläche auftreffende neutrale Atome eines Alkalimetalles, von dieser, teilweise ionisiert, verdampfen.

Diese Erscheinung wurde von Langmuir u. Kingdon [1] und Becker [2] bei der Verdampfung von Caesiumatomen von erhitztem Wolfram beobachtet. Killian [3] untersuchte die Oberflächenionisation von Rubidium und Kalium auf reinem und oxydiertem Wolfram; von Edith Mayer [4] wurde die Abhängigkeit der Ionisation von der Art des glühenden Metalls (Wolfram, Tantal, Molybdän) untersucht.

Eine thermodynamische Theorie der Oberflächenionisation wurde von Langmuir u. Kingdon [5] gegeben. Sie führte zu der einfachen Formel

$$\frac{\nu_p}{\nu_a} = \frac{1}{2}\, e^{\frac{\varepsilon(\varphi - V_i)}{KT}} \qquad [1]$$

wo ν_p u. ν_a — die Anzahl der in einer Sekunde von 1 cm² verdampfenden positiven Ionen und neutralen Atome bedeuten, ε — die Ladung des Elektrons, φ — die Austrittsarbeit der Elektrone aus dem Metalle, auf dem die Ionisation stattfindet, V_i — das Ionisationspotential des Alkalimetalles, $K = 1.36 \cdot 10^{-16}$ erg/grad. (Boltzmannsche Konstante) und T — die absolute Temperatur der Oberfläche.

Aus [1] folgt dass die Art der Erscheinung wesentlich davon abhängt, ob $\varphi > V_i$ oder $< V_i$ ist. Die oben zitierten Untersuchungen gehören alle dem ersten Fall ($\varphi > V_i$) an. Vor einiger Zeit erschien eine Arbeit von Morgulis [6], welcher die Oberflächenionisation von Natrium auf Wolfram untersuchte ($V_i = 5.12$ V), $\varphi = 4.52$ V, $\varphi < V_i$ — zweiter Fall).

In sämtlichen angeführten Arbeiten wurde hauptsächlich nicht der absolute Wert des Verhältnisses ν_p/ν_a untersucht, sondern dessen Abhängigkeit von der Temperatur und dabei eine gute Übereinstimmung mit der Formel [1] gefunden.

Wir versuchen hier eine kinetische Theorie der Oberflächenionisation zu geben.

Wir gehen von der von Sommerfeld [7] aufgestellten Theorie der Metalle aus, wo die Elektronen als frei betrachtet werden, und ihre Austrittsarbeit

$$\varphi = W_a - W_i \qquad [2]$$

ist, wo W_a u. W_i, entsprechend die „ausserè“ und „innere“ Austrittsarbeit ist. Die Repulsion der Atome von der Oberfläche, betrachten wir, nach Langmuir, als Kondensation mit nachfolgender Verdampfung. Die mittlere Verweilenszeit eines Atomes auf der Metalloberfläche, ist, nach Frenkel [8], gleich

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{u}{KT}}, \qquad [3]$$

wo τ_0 die Schwingungsperiode des adsorbierten Atomes. u — die Adsorptionswärme und T — die absolute Temperatur bezeichnet. Setzt man in [3]

den von Taylor u. Langmuir (9) für die Verdampfung des Caesiums auf Wolfram erhaltenen Wert von u ein, so erhält man, bei $\tau_0 = 10^{-13}$ sec. und $T = 2500°$ K, als untere Grenze:

$$\tau = 10^{-9} \text{ sec.} \qquad [4]$$

Es ist zu bemerken, dass gewöhnlich τ viel grösser ist.

Wir nehmen an, dass das Energieniveau des Valenzelektrons V_i, sich bei der Adsorbtion des Alkaliatomes nur sehr wenig verschiebt und verbreitet. Die Richtigkeit dieser Annahme lässt sich nur durch gute Übereinstimmung der daraus abgeleiteten Folgerungen mit den experimentellen Ergebnissen begründen, da uns die Natur der Metalloberfläche zu wenig bekannt ist. Andererseits nehmen wir an, dass isoenergetische Übergänge des Elektrons von dem Valenzniveau des adsorbierten Atoms in das Metall (ohne Berücksichtigung der Statistik der freien Elektrone) und zurück während des Zeitraumes τ sehr wahrscheinlich sind. (Wir untersuchen hier nur die isoenergetischen Übergänge, als die wahrscheinlichsten).

Wendet man das Heisenbergische Verhältnis der Unbestimmtheit $\Delta E \Delta t \cong h$ auf unseren Fall an, so lässt sich zeigen, dass beide Annahmen, die Beständigkeit des diskreten ungestörten Energieniveaus V_i im adsorbierten Atom und seine geringe Lebendauer im neutralen Zustand, einander nicht widersprechen. Einfache Berechnungen zeigen, dass die miteinander vereinbaren Ungleichungen $\Delta t \ll 10^{-9}$ sec. und $\Delta t \gg 10^{-15}$ sec. gleichzeitig zu treffen müssen.

Stellt sich zwischen dem Valenzelektron des adsorbierten Atomes und den freien Elektronen des Metalles im Zeitraum τ ein Gleichgewicht ein, so dürfen wir V_i als ein mögliches (ergänzendes) Energieniveau der freien Elektrone des Metalles betrachten.

Die Wahrscheinlichkeit dass ein Zustand mit einer vollen Energie E von einem Elektron unbesetzt ist, ist nach Fermi (10) proportional

$$1 - \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{E}{KT}} + 1} = \frac{1}{1 + Ae^{-\frac{E}{KT}}} \qquad [5]$$

Die Zahl der in einer Sek. von 1 cm² verdampfenden positiven Ionen ν_p ist offenbar proportional der Wahrscheinlichkeit, dass das Energieniveau des Valenzelektrons im adsorbierten Atom unbesetzt ist, also

$$\nu_p = \frac{C}{1 + Ae^{\frac{\varepsilon V_i}{KT}}} \qquad [6]$$

da die volle Energie des valenzelektrones $E = -\varepsilon V_i$ ist.

Da das Elektronengas auch bei den höchsten erreichbaren Temperaturen entartet bleibt, so ist

$$\lg A = \frac{E_m}{KT} \qquad [7]$$

wo E_m die volle Energie eines freien Elektrons bedeutet, der die maximale kinetische Energie εW_i besitzt, also

$$E_m = -\varepsilon W_a + \varepsilon W_i = -\varepsilon (W_a - W_i) = -\varepsilon\varphi. \qquad [8]$$

Aus [6], [7] und [8] folgt

$$\nu_p = \frac{C}{1 + e^{\frac{\varepsilon (V_i - \varphi)}{KT}}}, \qquad [9]$$

wo die Konstante C weder von der Temperatur, noch von dem Vorzeichen der Differenz $V_i - \varphi$ abhängig ist.

Bei $V_i < \varphi$ und $T \to 0$ verdampfen alle adsorbierte Atome im ionisierten Zustande, also ist

$$\nu_{p_0} = \nu_0, \qquad [10]$$

wo ν_{p_0} die Zahl der bei $V_i < \varphi$ und $T \to 0$ verdampfenden Ionen und ν_0 die Gesamtzahl der in einer Sek. von 1 cm² der Oberfläche verdampfenden Teilchen ist. Aus [9] folgt, dass

$$\nu_{p_0} = C. \qquad [11]$$

Andrerseits ist im allgemeinen Fall

$$\nu_0 = \nu_a + \nu_p \qquad [12]$$

und darum

$$\nu_p = \frac{\nu_0}{1 + e^{\frac{\varepsilon(V_i - \varphi)}{KT}}} = \frac{\nu_a + \nu_p}{1 + e^{\frac{\varepsilon(V_i - \varphi)}{KT}}} \qquad [13]$$

oder

$$\frac{\nu_p}{\nu_a} = e^{\frac{\varepsilon(\varphi - V_i)}{K}}, \qquad [14]$$

was, bis auf den Faktor $^1/_2$, mit [1] übereinstimmt.

Die unlängst veröffentlichten Untersuchungen von Copley u. Phipps ([11]) über den absoluten Wert der Grösse ν_p/ν_a bestätigen die Formel [14], aber nicht die Formel [1].

Den Widerspruch zwischen der Formel [1] und den experimentellen Befunden erklären wir, abweichend von den zitierten Forschern, folgendermassen. Bei der Ableitung der Formel [1] wird die Dushman'sche Formel ([12]) für die Elektronenemission

$$\nu_e = \frac{4\pi m_e K^2}{h^3} T^2 e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{KT}} \qquad [15]$$

angewandt, wo ν_e — die Zahl der Elektronen die in einer Sek. von 1 cm² verdampfen, m_e — die Masse des Elektrons, k und h die Konstanten von Boltzmann und Planck bedeuten. Diese Formel entspricht aber nicht den experimentellen Befunden ([13]), welche für den Multiplikationsfaktor bei T^2 einen halb so grossen Wert $\frac{2\pi m_e K_2}{h^3}$ ergeben. Dieser Widerspruch bleibt bis heute unaufgeklärt. Modifiziert man die Formel [15] so, dass sie den experimentellen Ergebnissen genügt, so führt auch die thermodynamische Theorie zu der Formel [14].

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Prof. I. Tamm für die Besprechung der in dieser Arbeit angeregten Fragen und Prof. J. Frenkel für die kritische Durchsicht des Manuskripts, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Physikalisches Institut
der Universität Leningrad.

Eingegangen
d. 3. VII. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

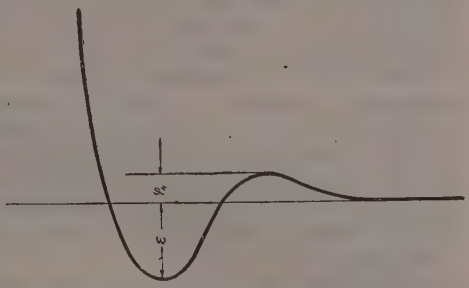
(1) K. Kingdon and I. Langmuir. Phys. Rev., 21, 380 (1923). — I. Langmuir and K. Kingdon. Proc. Roy. Soc. A, 61, 107 (1925). (2) J. Becker. Phys. Rev., 28, 341 (1926). (3) T. Killion. Phys. Rev., 27, 578 (1926). (4) E. Mayer Ann. d. Phys., 4, 357 (1930). (5) I. Langmuir and K. Kingdon. Proc. Roy. Soc. A, 61, 107 (1925). (6) N. Morgulis Phys ZS. der Sow., 5, 221, (1934). (7) A. t. Sommerfeld. ZS. Phys., 47, 1 (1928). (8) J. Frenkel. ZS. it. Phys., 26, 117 (1924). (9) J. Taylor and I. Langmuir. Phys. Rev., 44, 423 (1933). (10) A. Sommerfeld. loc. cit. (11) M. Copley and T. Phipps., Phys. Rev., 45, 344 (1934). (12) L. Nordheim. Phys. ZS, 30, 177 (1929). (13) Handbuch der Experimentalphysik. Bd. XIII, 2. Hälfte (1928).

Н. ФУКС

ОБ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРИ ИСПАРЕНИИ И КОНДЕНСАЦИИ

(*Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 3 VI 1934*)

Предположение о существовании энергии активации при переходе пара вещества в конденсированное состояние развивает в последнее время Миамато ([1]). Таким образом, согласно этому взгляду при ударе молекул пара о поверхность того же вещества в твердом или жидком состоянии конденсируются лишь молекулы, энергия которых превышает известную величину, остальные же эластически отражаются. Из этого предположения вытекает изображенная на фигуре зависимость потенциальной энергии молекулы от расстояния ее от поверхности, характеризующаяся наличием потенциального горба, высота которого φ_k и представляет собой энергию активации при конденсации. Очевидно, что энергия активации при испарении, φ_e равна $\varphi_k + E$, где E означает теплоту испарения при абсолютном нуле. Обычно при изложении молекулярно-кинетической теории испарения принимается, что $\varphi_e = E$, т. е., что $\varphi_k = 0$ ([2]). Не вдаваясь в обсуждение вопроса о том, насколько изображенная на фиг. 1 потенциальная кривая, отвечающая преобладанию отталкивательных сил над силами притяжения на достаточно большом расстоянии от поверхностей, согласуется с взглядами современной молекулярной физики, ограничимся разбором вопроса об экспериментальной проверке гипотезы Миамото.



Рассмотрим сперва равновесное состояние между паром и жидкой или твердой фазой. Число молекул пара, ударяющихся в единицу времени о поверхность с перпендикулярной к поверхности составляющей скорости v равно:

$$dn = C've^{-\frac{mv^2}{2kT}}dv = Ce^{-\frac{E}{kT}}dv,$$

где $E = \frac{mv^2}{2}$, C и C'—константы.

Средняя кинетическая энергия конденсирующихся молекул, соответствующая перпендикулярной к поверхности составляющей скорости равна:

$$\overline{E} = \frac{\int_{\varphi_k}^{\infty} CEe^{-\frac{E}{kT}}dE}{\int_{\varphi_k}^{\infty} Ce^{-\frac{E}{kT}}dE} = \varphi_k + kT,$$

т. е. превышает на величину φ_k среднюю кинетическую энергию всех ударяющихся о поверхность молекул. По принципу детального равновесия такой же средней энергией будут обладать и испаряющиеся молекулы, оторвавшись от поверхности. Квантовая механика введет в эти рассуждения некоторую поправку ([3]): с одной стороны могут конденсироваться, перепрыгивая через энергетический барьер и молекулы пара с энергией меньшей чем φ_k; с другой стороны и для молекул с энергией превышающей φ_k существует некоторая, весьма впрочем малая вероятность эластического отражения от поверхности. Таким образом точная величина избыточной энергии испарившихся молекул несколько отлична от φ_k.

Сделаем теперь весьма вероятное предположение о том, что скорость испарившихся молекул не зависит от того, происходит ли одновременно с испарением конденсация, т. е. имеет при испарении в вакууме такую же величину, как и в равновесном состоянии. Тогда вопрос о правильности гипотезы Миамото может быть решен экспериментально, именно путем измерения скорости испаряющихся в вакуум молекул, например по одному из методов, основанных на применении молекулярных пучков (методы Штерна, Ламмерта, Эльриджа и т. д.).

К сожалению, в настоящее время мы можем для нашей цели использовать только результаты опытов Штерна, так как во всех других работах молекулярные пучки получались не непосредственно с поверхности испаряющегося тела, а молекулярной эффузией пара через узкое отверстие.

Как извтстно. Штерн ([4]) получил для средней квадратичной скорости атомов серебра при 1200° С значения 643 и 670 м/сек. при теоретическом значении (в предположении, что $\varphi_k = 0$) 672 м/сек.

Если бы φ_k составляли всего 5% теплоты испарения жидкого серебра, равной около 70 000 кал/г атом ([5]), то это соответствовало бы увеличению средней скорости атомов серебра на 26%, что во всяком случае превышает возможную ошибку в опытах Штерна. Таким образом из этих опытов следует, что энергия активации при конденсации паров серебра на поверхности жидкого металла равна нулю или в крайнем случае весьма мала. На это можно было бы возразить, что при конденсации молекулы пара сперва переходят в адсорбированное состояние, как это доказано Фольмером и Эстерманном для конденсации ртутных паров на поверхности твердой ртути ([6]). В этом случае можно было бы лишь утверждать, что энергия активации при адсорбции пара *Ag* на поверхности того же металла равна нулю. Однако, представление о таком адсорбционном слое теряет всякий смысл при конденсации на поверхности жидкости. Кроме того прямые наблюдения Фольмера и Эстерманна ([7]) показывают, что коэффициент конденсации ртутных паров на поверхности жидкой ртути равен 1, то есть, что все молекулы при ударе о поверхность конденсируются, откуда следует что $\varphi_k = 0$. То же установлено Кнудсеном ([8]) и для конденсации ряда металлических паров на сильно охлаждаемых поверхностях.

Правда, при более высоких температурах им наблюдались значения коэффициента конденсации несколько меньше единицы, но это легко объяснить, если учесть крайнюю трудность получения вполне чистой поверхности металла. Кроме того, если бы существовала энергия активации при конденсации, то следовало бы ожидать увеличения коэффициента конденсации с температурой; между тем, как мы только что видели, имеет место обратное явление.

Все наши рассуждения очевидно применимы и к термо-электронной эмиссии. Этот случай представляет особый интерес, так как измерение скорости электронов значительно легче, чем нейтральных частиц. В целом ряде исследований было доказано, что скорости вылетающих из нагретого металла электронов распределены по закону Максвелла ([9]).

При вполне чистой поверхности металла (вольфрама) средняя скорость электронов, как показал Джермер ([10]), точно соответствует температуре металла. Отсюда по вышесказанному следует, что энергия активация при вхождении электронов в металл равна нулю. С другой стороны, как показывает ряд исследований ([9]), средняя скорость электронов, вылетающих из металлов, покрытых адсорбированным газовым слоем или оксидной пленкой (то есть как раз в тех случаях, когда весьма вероятно наличие потенциального барьера на поверхности ([8]), заметно превышает скорость, соответствующую температуре металла. Хотя эти экспериментальные результаты и нельзя еще считать окончательными, однако, ввиду вышеизложенных соображений они кажутся весьма правдоподобными.

Метод определения энергии активации по скорости испаряющихся молекул применим очевидно и к химическим процессам. При этом кроме метода молекулярных пучков здесь принципиально возможны и другие способы измерения скорости, испаряющихся молекул, например по импульсу, сообщаемому ими поверхности испарения. Такие измерения в действительности и были произведены Предводителевым ([11]), однако упругость диссоциации кристаллогидратов, с которыми он работал, настолько велика, что основное условие таких измерений — чтобы испарившиеся молекулы не возвращались обратно на поверхность, не было соблюдено, и из этих опытов поэтому нельзя сделать никаких выводов. Любопытно отметить, что сам Предводителев считал, что скорость испаряющихся молекул определяется не энергией активации, а теплотой реакции; легко видеть, что этот взгляд находится в противоречии с термодинамикой.

Необходимо, наконец, указать на то, что весьма вероятный переход летучих продуктов реакции через промежуточное адсорбированное состояние, возможно приведет к тому, что в таких опытах будет определяться энергия активации не самой реакции, а адсорбции.

Пользуюсь случаем, чтобы выразить свою признательность акад. А. Н. Фрумкину за ряд ценных указаний.

Физико-химический институт
им. Карпова, Москва.

Поступило
3 VI 1934.

ÜBER DIE AKTIVIERUNGSENERGIE BEI VERDAMPFUNG UND KONDENSATION

Von N. FUCHS

(*Vorgelegt von A. Frumkin, Mitglied der Akademie, d. 3. VI. 1934*)

Das Vorhandensein von Aktivierungsenergie beim Übergang vom dampfförmigen in den kondensierten Zustand wird neuerdings von Miyamoto[1]) angenommen. Nach dieser Hypothese werden somit von den auf die Oberfläche eines festen oder flüssigen Körpers aufprallenden Dampfmolekülen desselben Stoffes nur diejenigen kondensiert, welche einen bestimmten Mindestbetrag an kinetischer Energie besitzen; alle anderen werden dagegen elastisch abgestossen. Zunächst folgt aus der Miyamoto'schen Hypothese die in Fig. 1 dargestellte Abhängigkeit der potentiellen Energie eines Dampfmoleküls von seinem Abstand von der Oberfläche. Charakteristisch ist dabei das Vorhandensein eines „Potentialhügels", dessen Höhe φ_k die Aktivierungsenergie bei der Kondensation darstellt. Die Aktivierungsenergie bei der Verdampfung, φ_e, ist somit gleich $\varphi_k + E$, wo E die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt bedeutet. Gewöhlich wird bei Darlegung der molekular-kinetischen Theorie der Verdampfung angenommen, dass $\varphi_e = E$ und, folglich, $\varphi_k = 0$ ist (2).

Wir wollen uns nicht mit der Frage beschäftigen, inwieweit die auf Fig. 1 dargestellte Potentialfunktion, welche die Überhandnahme der Abstossungskräfte über die Anziehungskräfte in genügend grossem Abstand von der Oberfläche erkennen lässt, mit den Anschauungen der modernen Molekularphysik im Einklang steht, sondern beschränken uns auf die Erörterung der Frage von einer experimentellen Nachprüfung der Miyamotoschen Hypothese.

Betrachten wir zunächst den Gleichgewichtszustand zwischen dem Dampf einer- und der flüssigen oder festen Phase andrerseits. Die Zahl der in der Zeiteinheit auf die Oberfläche mit einer zur selbigen senkrechten Geschwindigkeitskomponente v aufprallenden Dampfmolekeln ist gleich

$$dn = C've^{-\frac{mv^2}{2kT}}dv = Ce^{-\frac{E}{kT}}dE$$

wo $E = \frac{mv^2}{2}$, C und C' — Konstanten sind.

Für die mittlere kinetische Energie der sich kondensierenden Molekeln, welche gesagter Geschwindigkeitskomponente entspricht, erhalten wir

$$\bar{E} = \frac{\int_{\varphi_k}^{\infty} CEe^{-\frac{E}{kT}}dE}{\int_{\varphi_k}^{\infty} Ce^{-\frac{E}{kT}}dE} = \varphi_k + kT$$

Somit übertrifft E um den Betrag φ_k die mittlere kinetische Energie aller auf die Oberfläche aufprallenden Molekeln. Nach dem Prinzip des detaillierten Gleichtgewichts besitzen auch die verdampfenden Molekeln

nachdem sie sich von der Oberfläche losgerissen haben, dieselbe mittlere Energie. Quantentheoretisch bedürfen diese Betrachtungen einer gewissen Korrektur (3): erstens können auch die Dampfmolekeln mit einem Energiegehalt $< \varphi_k$ den Potentialhügel überspringen, d. h. kondensiert werden, zweitens besteht dagegen auch für Molekeln mit Energiegehalt $> \varphi_k$ eine gewisse, wenn auch sehr kleine Wahrscheinlichkeit der elastischen Repulsion. Somit weicht der genaue Wert des Überschusses der verdampften Molekeln an kinetischer Energie etwas von φ_k ab.

Machen wir nun die sehr wahrscheinliche Annahme, dass die Geschwindigkeit der verdampften Molekeln davon unabhängig ist, ob gleichzeitig mit der Verdampfung Kondensation des Dampfes stattfindet oder nicht, und daher denselben Wert sowohl beim Verdampfen im Vakuum wie im Falle des Gleichgewichts besitzt. Dann kann die Richtigkeit der uns interessierenden Hypothese experimentell entschieden werden, und zwar durch Messung der Geschwindigkeit der verdampften Molekeln. Dazu kann z. B. eine von den Molekularstrahlenmethoden benutzt werden, wie die Methoden von Stern, Lammert, Elridge u. s. w. Gegenwärtig können wir leider nur die Ergebnisse der Stern'schen Versuche benutzen, da in allen anderen der Molekularstrahl nicht von den direkt verdampften Molekeln gebildet wurde, sondern durch molekulare Effusion des Dampfes aus einer engen Öffnung.

Bekanntlich fand Stern (4) für die mittlere quadratische Geschwindigkeit der verdampften Silberatome bei 1200° C Werte von 643 und 670 m/sek., während der theoretische Wert bei $\varphi_k = 0$ gleich 672 m/sek. ist. Würde φ_k nur 5% der Verdampfungswärme betragen, die für flüssiges Silber gleich 70000 cal/g atom ist (5), so würde das einer Vergrösserung der mittleren Geschwindigkeit der Silberatome um 26% entsprechen, was jedenfalls den möglichen Fehler in den Stern'schen Versuchen übertrifft. Somit zeigen diese, dass die Aktivierungsenergie bei der Kondensation des Silberdampfes auf der Oberfläche eines flüssigen Metalls gleich Null oder wenigstens sehr klein ist. Man könnte darauf einwenden, dass die sich kondensierenden Dampfmolekeln zunächst in den adsorbierten Zwischenzustand übergehen, wie es von Volmer und Estermann bei der Kondensation des Quecksilberdampfes auf der Oberfläche des festen Quecksilbers festgestellt wurde (6), und dass folglich aus den Stern'schen Versuchen lediglich der Schluss gezogen werden kann, dass die Aktivierungsenergie bei Adsorption der Silberatome auf der Oberfläche desselben Metalls gleich Null ist. Bei Kondensation auf einer Flüssigkeitsoberfläche verliert aber die Vorstellung von einer solchen Adsorptionsschicht jeden Sinn. Ausserdem beweisen die Versuche von Volmer und Estermann (7), dass der Kondensationskoeffizient des Quecksilberdampfes auf der Oberfläche des flüssigen Quecksilbers gleich 1 ist (d. h. dass alle auf die Oberfläche aufprallenden Molekeln kondensiert werden) und daraus folgt offenbar $\varphi_k = 0$. Dasselbe wurde von Knudsen (8) auch bei der Kondensation von verschiedenen Metalldämpfen auf stark gekühlten Metalloberflächen festgestellt. Bei höheren Temperaturen wurden zwar gelegentlich auch Werte des Kondensationskoeffizienten, die kleiner als 1 waren, beobachtet, das kann man sich aber leicht erklären, wenn man die ausserordentliche Schwierigkeit der Bereitung einer vollkommen reinen Metalloberfläche berücksichtigt. Wäre übrigens irgend eine Aktivierungsenergie bei der Kondensation vorhanden, so müsste man ein Grösserwerden des Kondensationskoeffizienten mit der Temperatur erwarten, während tatsächlich, wie wir eben gesehen, die umgekehrte Erscheinung stattfindet.

Alle unsere Eswägungen sind offenbar auch bei der thermischen Elektronenemission anwendbar. Dieser Fall ist besonders interessant, da Geschwindigkeitsmessungen an verdampften Elektronen bedeutend leichter sind als an neutralen Partikeln. In einer Reihe von Arbeiten wurde nachgewiesen, dass die Geschwindigkeiten der aus einem erhitzten Metall herausfliegenden Elektronen nach dem Maxwell'schen Gesetz verteilt sind [9]. Bei volkommen reiner Metalloberfläche (Wolfram) entspricht ausserdem auch die mittlere Elektronengeschwindigkeit genau der Temperatur des Metalls [10]. Daraus folgt nach dem Obengesagten, dass die Aktivierungsenergie beim Eintritt der Elektronen ins Metall gleich Null ist. Andererseits ist die Geschwindigkeit der Elektronen, die aus einer mit adsorbierter Gasschicht oder Oxydfilm bedeckten Metalloberfläche herausfliegen, d. h. in Fällen, wo das Vorhandensein eines Potentialhügels auf der Oberfläche sehr wahrscheinlich ist [3], beträchtlich grösser als die der Temperatur des Metalls entsprechende Geschwindigkeit. Obgleich diese Ergebnisse nicht als endgültig betrachtet werden können, scheinen sie doch nach dem Vorhergesagten sehr plausibel zu sein.

Die Methode der Bestimmung der Aktivierungsenergie durch Geschwindigkeitsmessungen der verdampften Molekeln kann offenbar auch bei chemischen Prozessen angewandt werden. Bei solchen Messungen kann man ausser den auf der Verwendung von Molekularstrahlen beruhenden auch andere Methoden benützen. Man kann z. B. den Impuls messen, welchen die wegfliegenden Molekeln auf die Verdampfungsoberfläche, ausüben. Solche Messungen wurden tatsächlich von Predwoditelew [11] ausgeführt. Die Dissoziationsspannung der in dieser Arbeit benutzten Stoffe (Kristallohydrate) ist aber so gross (einige mm Hg) dass die Grundbedingung bei solchen Versuchen — dass die verdampfenden Molekeln auf die Oberfläche nicht zurückehren — nicht eingehalten werden konnte. Darum können diese Messungen für unseren Zweck nicht benutzt werden. Es ist bemerkenswert, dass Predwoditelew selbst der Ansicht war, die Geschwindigkeit der verdampfenden Molekeln würde nicht durch die Aktivierungsenergie sondern durch die Reaktionswärme bestimmt; eine solche Ansicht widerspricht aber der Thermodynamik.

Bei den meisten heterogenen Reaktionen gehen die flüchtigen Reaktionsprodukte aller Wahrscheinlichkeit nach zunächst in den adsorbierten Zustand über. In diesen Fällen kann nach der geschilderten Methode, wie schon bemerkt, nicht die Aktivierungsenergie der Reaktion selber, sondern der Adsorption ermittelt werden.

Prof. A. Frumkin möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank für einige wertvolle Hinweise aussprechen.

Karpow-Institut
f. Physikalische Chemie.
Moskau.

Eingegangen
d. 3. VI. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—LITERATUR.

[1] Miyamoto, Trans. Farad. Soc., 29, 794 (1933). [2] Herzfeld. Kinetische Theorie der Wärme. S. 229 (1925).— Jellinek. Lehrbuch der physikalischen Chemie. Bd. 1, S. 893 (1928). [3] Nordheim, Phys. Z., 30, 187 (1929). [4] Stern, Zs. f. Physik. 2, 49, (1920); 3, 417 (1920). [5] Harteck, Zs. f. physik. Chemie, 134, 1 (1928). [6] Volmer und Estermann. Zs. f. Physik, 7, 13 (1921). [7] Volmer und Estermann. Ebenda, S. 1. [8] Knudsen, Ann. der Physik, 50, 472 (1916). [9] Schottky, Hdb. d. Experimentalphysik, Bd. XIII, 2. S. 240—243. [10] Germer. Phys. Rev., 25, 795 (1025). [11] Predwoditelew. Zs. f. Physik, 51, 136 (1928).

А. Д. СОКОЛЬСКИЙ

АБСОЛЮТНЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

(Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 2 VII 1934)

Момент внутренних сил трения вязкой жидкости при вращении коаксиально расположенных цилиндров выражается следующей формулой:

$$M = -4\pi\eta \frac{a^2 \cdot b^2}{b^2 - a^2} h\omega_0 , \qquad [1]$$

где η — коэффициент внутреннего трения (вязкости) жидкости; a — диаметр цилиндра находящегося внутри вязкой жидкости; b — диаметр цилиндра коаксиально расположенного и содержащего вязкую жидкость; h — глубина погружения цилиндра диаметра a в вязкую жидкость и ω_0 — угловая скорость.

Соответственно для шара

$$M = -8\pi\eta \frac{a^3 \cdot b^3}{b^3 - a^3} \omega_0, \qquad [2]$$

где a — диаметр шара, находящегося в вязкой жидкости и b — диаметр шара, коаксиально расположенного.

Для измерений коэффициента вязкости жидкостей (в абсолютных и технических единицах) Маргулис (1) (Margules) предложил метод концентрических цилиндров. Этот метод в советской научной литературе подробно описан М. П. Воларовичем (2). Описание этого метода приводится Э. Гатчеком в его монографии [(3) стр. 28—31].

Формула [1] выведена из предположения вращения жидкости вокруг бесконечно длинных цилиндров, что на практике осуществить невозможно, поэтому при пользовании этой формулой не учитывается влияние дна цилиндра. Для создания условий, исключающих это влияние, исследователи (4) [(3) стр. 49] применяли специальные охранные кольца, которые создают большие неудобства в экспериментальной практике. Бродманн (5), Серль (6) и Воларович (2) подвергали вязкому вращающему моменту отрезки внутреннего цилиндра разной длины для определения влияния дна цилиндра. Вращение вязкой жидкости, ограниченной коаксиально расположенными шарами, и измерение при этом момента внутреннего трения неосуществимы.

По методу Стокса (7) коэффициент вязкости многих вязких жидкостей, не может быть определен достаточно точно, так как при небольшой вязкости этих средин шарик падает со скоростью, не позволяющей производить точные отсчеты.

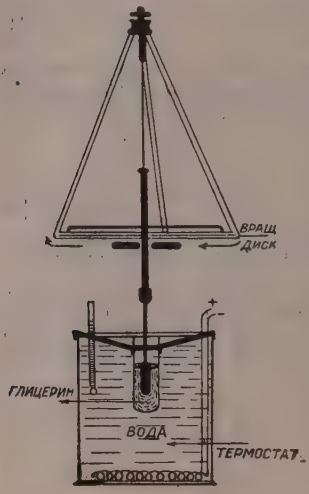
Поэтому при работах по исследованию расплавленных сред при высоких температурах многие исследователи, работавшие над изучением вязкости стекол (Гребенщиков, Лазарев, Воларович и др.), металлургических шлаков (Ройстер, Мак-Каффери, Лозана, Дипплаг и др.), горных пород (Воларович и др.) (8) пользовались относительным методом измерения вязкости с предварительной градуировкой прибора по жидкости, вязкость которой определяется абсолютными методами [по Стоксу (9) или Пуазейлю (10)].

Автор настоящей статьи поставил своей задачей, путем выбора формы тел, вращающихся в вязкой жидкости, получить возможность в приборах с закручивающейся проволокой определять коэффициент вязкости жидкости в абсолютных единицах, т. е. исключить погрешности определений за счет дна цилиндра.

С этой целью был взят глицерин и перегнан под вакуумом (14 мм Hg) при температуре в пределах 1° С. Таким образом был получен обезвоженный глицерин с удельным весом = 1.2609 при 20° С.

В вискозиметре системы Джекобса и Гибсона [11] [(3) стр. 53] была определена вязкость полученного глицерина по методу Стокса (падающий шарик). Диаметр примененных стальных шариков равен 0.157 см; диаметр стеклянной трубки — 1.95 см; расстояние между 2-й и 4-й чертой — 10 см. Стеклянная трубка была помещена в термостат и вязкость глицерина определялась при температурах 15, 20, 25 и 30° С. Лей и Кирхнер [12] определили вязкость глицерина при падении стеклянных шариков (диаметр которых был равен 0.141 см).

Этот же глицерин был помещен в специально изготовленную стеклянную пробирку с диаметром, равным 4.4 см, и радиусом полушара 2.2 см. Пробирка с глицерином была помещена в термостат, который был установлен под вискозиметром конструкции ГОИ акад. И. В. Гребенщикова, основанным на принципе вращающихся крутильных весов.



Фиг. 1 — Fig. 1

В глицерин был погружен отполированный железный цилиндрический стержень с диаметром, равным 1.0 см. Этот стержень на конце заканчивается полушаром с радиусом = 0.5 см. Стержень, при помощи тяг, был подвешен на стальной проволоке, диаметр которой равен 0.025 см; длина проволоки 50.2 см. Стержень вращался в глицерине совместно с диском вискозиметра со скоростью 10 оборотов в минуту.

Расстояние от центра полушара стержня до дна пробирки равно расстоянию от этого же центра до стенок пробирки (ее цилиндрической части).

На фиг. 1 изображена схемы вискозиметра акад. И. В. Гребенщикова со стеклянной пробиркой и вращающимся стержнем, примененными нами в работе.

a — диаметр стержня, равный 1.0 см, b — диаметр пробирки, равный 4.4 см, h — глубина погружения цилиндрической части стержня в глицерине, $b/_2$ — расстояние от центра полушара стержня до дна и стенок пробирки.

Для примененной мною формы коаксиально расположенных тел я составил формулу для определения коэффициента вязкости жидкостей в абсолютных единицах: момент внутреннего трения жидкости, заключенной в пробирке между стержнем, стенками и дном, равен M и может быть выражен суммой двух моментов M_1 и M_2, где M_1 есть момент внутреннего трения для полушара, а M_2 — момент внутреннего трения для цилиндра, погруженного на глубину h в нижеисследуемую жидкость.

$$M_1 = \frac{1}{2}\left(-8\pi\eta\,\frac{a^3\cdot b^3}{b^3-a^3} - \omega_0\right) \qquad [3]$$

$$M_2 = -4\pi\eta\,\frac{a^2\cdot b^2}{b^2-a^2}\,h\omega_0. \qquad [4]$$

Таким образом, M — момент внутреннего трения жидкости — в нашем случае будет равен из формул [3] и [4]

$$M = -4\pi\eta\omega_0 b^2 a^2 \times \left(\frac{h}{b^2-a^2} + \frac{ab}{b^3-a^3}\right). \qquad [5]$$

Если обозначить

$$\frac{4\pi\omega_0 b^2 a^2}{b^2-a^2} \text{ через } K_1, \quad \text{а} \quad \frac{4\cdot\omega_0 b^3 a^3}{b^3-a^3} \text{ через } K_2, \qquad [6,7]$$

тогда получим следующее значение для момента внутреннего трения

$$-M = \eta(hK_1 + K_2). \qquad [8]$$

Угол закручивания проволоки φ под действием крутящегося момента M зависит от длины проволоки, ее диаметра и модуля упругости (скручиванию):

$$\varphi = \frac{M \cdot l}{E_{kp} \cdot I_p}, \qquad [9]$$

где φ — угол закручивания проволоки; M — закручивающий проволоку момент; l — длина проволоки, E_{kp} — модуль упругости скручиванию, I_p — полярный момент инерций сечения проволоки $\left(I_p = \frac{\pi d^4}{32}\right)$.

Из уравнения [9] следует, что

$$M = \frac{\varphi \cdot E_{kp} \cdot I_p}{l}. \qquad [10]$$

При установлении равновесия, при вращении стержня, в нашем случае имеем следующее равенство:

$$-M + M = 0 \qquad [11]$$

Обозначим $\frac{E_{kp} \cdot I_p}{l} 2\pi$ через K_3.

Из уравнений [8] [9] и [11] следует: $\eta \cdot (hK_1 + K_2) = \varphi \cdot K_3$.

$$\text{Откуда } \eta = \varphi \frac{K_3}{(hK_1 + K_2)} \text{ и } \eta = K \cdot \varphi, \qquad [12]$$

где $K = \frac{K_3}{hK_1 + K_2}$ — константа прибора.

Для случая вращения пробирки вокруг свободно висящего на проволоке стержня разница будет заключаться в знаках для момента внутреннего трения жидкости

При измерении по нашему методу вязкости глицерина в пробирке с помощью стержня и проволоки вышеуказанных размеров, константа прибора K по вычислении оказалась равной 1.148 для случаев отсчета угла φ в градусах. Окружность диска

Вязкость глицерина в абсолютных единицах (пуазах) $\left(\frac{\text{г}}{\text{см сек.}}\right.$ — единица вязкости жидкости — пуаз)

t° C	По данным Лея и Кирхнера (12)	По нашим измерениям, с помощью вискозиметра Джекобса и Гибсона	По нашим измерениям в вискозиметре с закручивающейся проволокой
15	23.25	24 47	24.11
20	14.87	15.80	15.50
21	(Не опред.)	(Не опред.)	14.90
22	„ „	„ „	13.75
24	„ „	„ „	11.48
25	9.54	10.01	10.34
30	6.29	6.65	6.79

разделена на 360 делений. E_{kp} принималось равным 8.108 $\frac{г}{см^2}$ и $g = 981 \frac{см}{сек.^2}$; $h = 3.0$ см.

Приводим результаты наших вычислений, по экспериментальным данным (см. табл. на стр. 343).

Следует отметить, что при вращении стержня в глицерине наблюдалось чрезвычайно интересное явление, наглядно подтверждающее ламинарность течения жидкости при приданной нами стержню форме. На фиг. 2 изображено распространение линий, симметрично располагающихся по мере продвижения от стержня при его вращении к стенкам пробирки, как это имело место в действительности.

Наличие этих линий можно объяснить ориентацией молекул, которая получает свое начало от пришедшего в движение совместно со стержнем мономокулярного слоя жидкости, его смачивающего.

Фиг. 2—Fig. 2

Уральский филиал Академий Наук.
Свердловск.

Поступило
27 IV 1934.

CHIMIE PHYSIQUE

ABSOLUTE METHOD OF DETERMINING THE COEFFICIENTS OF VISCOSITY IN LIQUIDS

By A. SOKOLSKIJ

(*Communicated by I. Grebenščikov, Member of the Academy, 2. VII. 1934*)

The moment of the internal forces of friction in a viscous liquid [1] during the rotation of coaxial cylinders may be expressed by the following formula:

$$M = -4\pi\eta \frac{a^2 \cdot b^2}{b^2 - a^2} h\omega_0, \qquad [1]$$

where η is the coefficient of internal friction (viscosity) of the liquid; a — the diameter of the cylinder immersed in the viscous liquid; b — diameter of coaxial cylinder containing the viscous liquid; h — depth of immersion of cylinder of diameter a in the viscous liquid, and ω_0 — angular velocity.

The above formula, modified to suit a sphere, would read:

$$M = -8\pi\eta \frac{a^3 \cdot b^3}{b^3 - a^3} \omega_0, \qquad [2]$$

where a is the diameter of the sphere immersed in the viscous liquid, and b — diameter of coaxial sphere.

For determining the coefficient of viscosity of liquids (both in absolute and in technical units) Margules (1) has suggested the concentric cylinders method. In the Soviet scientific literature, this method has been fully described by M. Volarovič (2).

A description of this method is to be found in E. Hatchek's monograph (3) [p. 28—31].

Formula [1] has been derived from the assumption of the rotation of a liquid round infinitely long cylinders, an assumption that cannot possibly be realized in practice; therefore, in using this formula no account is taken of the influence of the cylinder's bottom. In order to set up such conditions as would eliminate that influence, some investigators (4) [(3) p. 49) employed special protective rings, which greatly hamper experimental practice. Brodmann (5), Searle (6), and Volarovič (2) have subjected to the action of the viscous turning moment sections of the inner cylinder of varying lengths, with a view to determining the effect of the cylinder's bottom.

The rotation of a viscous liquid bounded by coaxial spheres and a simultaneous determination of the moment of internal friction cannot be carried out in practice.

Stokes's [7] method does not permit to determine with sufficient accuracy the coefficient of viscosity of quite a number of viscous liquids, such as various oils, blast furnace slags, molten rocks at high temperatures, etc., since, owing to the low viscosity of these media, the ball falls with a speed that does not admit of accurate readings.

Many investigators who have studied the viscosity of glass (Grebenščikov, Lazarev, Volarovič, etc.), of blast furnace slags (Royster, McCaffery, L. Losana, Dipschlag, and others), of rocks (Volarovič and others) [8] have therefore preferred to use, in investigating molten media at high temperatures, the comparative method of determining the viscosity of liquids. They have employed for the purpose instruments previously graduated by means of a liquid whose viscosity had been determined by the absolute method [i. e. either by Stokes' [9] or Poiseuille's [10] method].

In studying the viscosity of alloys and slags, the writer had set himself the task so to modify the shape of the bodies rotating in the viscous liquid as to be able to determine, by means of instruments provided with a twisted wire and without previous graduation, the coefficient of viscosity of the liquid in absolute units, i. e. to eliminate the errors due to the effect of the cylinder's bottom.

With this end in view, a quantity of glycerine was distilled *in vacuo* (14 mm Hg) at temperatures not exceeding 1° C, thus yielding dehydrated glycerine of a specific gravity of 1.2609 at 20° C.

The viscosity of the glycerine so obtained was determined by the Stokes method (that of a falling ball) in a Jacobs and Gibson [11] [[3] p. 53] viscosimeter. The diameter of the steel balls used was 0.157 cm; the diameter of the glass tube, 1.95 cm; the distance between the 2nd and 4th division, 10 cm. The glass tube was placed in a thermostat, and the temperature of the glycerine was measured at 15, 20, 25, and 30° C. Ley and Kirchner [12] had measured the viscosity of glycerine by the fall of glass balls (of 0.141 cm in diameter).

The same glycerine, whose viscosity had been determined by the writer by means of a Jacobs and Gibson viscosimeter, was poured into a specially prepared glass test-tube of 4.4 cm in diameter and a bulb radius of 2.2 cm. The glass tube filled with glycerine was put in a thermostat placed under a viscosimeter designed by Academician I. Grebenščikov (The State Optical Institute) and based on the principle of the torsion balance.

A polished cylindrical iron rod of 1.0 cm in diameter was immersed in the glycerine. The rod had at its lower end a bulb of 0.5 cm radius. With the help of cross bars, the rod was suspended from a steel wire, 0.025 cm in diameter and 50.2 cm long.

The rod was rotated in the glycerine together with the disc of the viscosimeter at the rate of 10 revolutions per minute.

The distance from the centre of the bulb to the bottom of the test-tube was the same as that between the centre of the bulb and the wall of the tube (in its cylindrical portion). Fig. 1. shows the viscosimeter designed by Academician I. Grebenščikov, including the glass test-tube and the rotating rod, as used by the writer. a — diameter of the rod, measuring 1.0 cm, b — that of the test-tube, measuring 4.4 cm, h — depth of immersion in the glycerine of the cylindrical portion of the rod, $b/2$ — distance from the centre of the bulb to the bottom and the wall of the test-tube.

For coaxial bodies of the shape employed in the above tests I have worked out a formula to determine the coefficient of viscosity of liquids in absolute units in accordance with the following considerations: the moment of internal friction of the liquid contained in the test-tube between the rod, the wall of the tube, and the bottom is equal to M and may be expressed by the sum of two moments, M_1 and M_2, where M_1 is the moment of internal friction for the bulb, and M_2, the moment of internal friction for the cylinder immersed to a depth h in the liquid under consideration.

From formula [2] it follows that

$$M_1 = \frac{1}{2}\left(-8\pi\eta\frac{a^3 \cdot b^3}{b^3 - a^3}\omega_0\right) \qquad [3]$$

and from formula [1]

$$M_2 = -4\pi\eta\frac{a^2 \cdot b^2}{b^2 - a^2}h\omega. \qquad [4]$$

Thus, in accordance with formulas [3] and [4], M, the internal friction moment of the liquid, will in this case be:

$$M = -4\pi\eta\,\omega_0 b^2 a^2 \times \left(\frac{h}{b^2 - a^2} + \frac{ab}{b^3 - a^3}\right). \qquad [5]$$

If we denote

$$\frac{4\pi\omega_0 b^2 a^2}{b^2 - a^2} \text{ by } K_1 \qquad [6]$$

and

$$\frac{4\pi\omega_0 b^3 a^3}{b^3 - a^3} \text{ by } K_2, \qquad [7]$$

we obtain for the moment of internal friction:

$$-M = \eta(hK_1 + K_2). \qquad [8]$$

The angle of twist of the wire φ under the action of the torsional moment M depends on the length of the wire, its diameter, and its modulus of elasticity to torsion, and may be expressed thus:

$$\varphi = \frac{M \cdot l}{E_{kp} \cdot I_p}, \qquad [9]$$

where φ is the angle of twist of the wire; M—the torsional moment twisting the wire; l—the length of the wire; E_{kp} — modulus of elasticity to torsion; I_p — polar moment of inertia of the wire in section $\left(I_p = \frac{\pi d^4}{32}\right)$.

From equation [9] we have:

$$M = \frac{\varphi \cdot E_{kp} \cdot I_p}{l}. \qquad [10]$$

If equilibrium is established in the rotation of the rod, we get, in our case, the following equality:

$$-M + M = 0 \qquad [11]$$

Let us denote $\frac{E_{kp} \cdot I_p}{l} 2\pi$ by K_3. From equations [8], [9], and [11] we have:

$$\eta \cdot (hK_1 + K_2) = \varphi \cdot K_3.$$

Hence

$$\eta = \varphi \frac{K_3}{(hK_1 + K_2)}$$

and

$$\eta = K \cdot \varphi, \qquad [12]$$

where

$$K = \frac{K_3}{hK_1 + K_2}$$

is a constant of the apparatus.

The above formula also holds good for the case of the rotation of the test-tube round a rod freely suspended from a wire. In this case, the order of discussion remains the same. The difference will reside in the signs of the moment of the internal friction of the liquid.

In measuring by our method the viscosity of glycerine in a test-tube by means of a rod and a wire of the above size, we found on calculation the constant K of the apparatus to be 1.148, if the angle is measured in degrees.

The circumference of the disc was divided into 360 divisions. E_{kp} was taken to be $8 \cdot 10^8 \frac{gm}{cm^2}$, $g = 981 \frac{cm}{sec.^2}$, and $h = 3.0$ cm.

The table given below shows the results of our calculations, which have been made from experimental data.

Viscosity of Glycerine in Absolute Units (Poises)

$\left(\frac{g}{cm\ sec.}\right.$ — unit of viscosity of liquid — poise$\left.\right)$

t° C	According to Ley and Kirchner's data [12]	According to our own measurements made with a Jacobs and Gibson viscosimeter	According to our measurements made with a twisting wire viscosimeter
15	23.25	24.47	24.11
20	14.87	15.30	15.50
21	(Not determ.)	(Not determ.)	14.90
22	" "	" "	13.75
24	" "	" "	11.48
25	9.54	10.01	10.34
30	6.29	6.65	6.79

It is to be noted that, in rotating the rod in the glycerine, a highly interesting phenomenon was observed, a phenomenon that provides a visual confirmation of the laminosity of the flow of the liquid if the rod has the shape we gave it. Fig. 2 shows the propagation of the lines which arranged themselves symmetrically during the rotation of the rod, as they got away from the rod and approached the wall of the test-tube, according to our experimental data. The presence of these lines may be accounted for by the orientation of the molecules originating in that monomolecular layer of the liquid which wets the rod and gets into motion together with it.

The Ural Branch of the Academy of Sciences.
Institute of Chemistry.
Sverdlovsk.

Received
27 IV 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] M. Margules. Wien. Ber., 83 (2), 588, 1881. [2] М. П. Воларович. Журнал прикладной физики, т. V, вып. I, 1928. M. Volarovič. Journal of Applied Physics, vol. V, № 1, 1928. (in Russian). [3] Э. Гатчек. Вязкость жидкостей, изд. ГТТИ, 1932. E. Hatschek. Viscosity of Liquids, 1932 (in Russian). [4] Coutte. J. d. Phys. (2), 9, 560, 1890. — P. Leroux. Ann. d. Phys., IV, 163, 1925. [5] C. Brodmann. Ann. d. Phys., 45, 159, 1892. [6] G. F. C. Searle. Proc. Camb. Phil. Soc., 16, pt 7 (1912). [7] G. G. Stokes. Trans. Camb. Phil. Soc., 9, 8 (1851); Coll. Papers. Vol. III, Cambridge, 1901. [8] П. П Лазарев. Керамика и стекло, № 7, 183, 1928. P. Lazarev. Ceramics and Glass, № 7, 183, 1928 (in Russian). — М. П. Воларович. Журнал прикладной физики, т. V, вып. 3—4, 185, 1928. M. Volarovič. Journal of Applied Physics, vol. V, № 3—4, 185, 1928 (in Russian). — R. Mc Caffery, G. Lorig, J. Goff, J. Aesterle, O. Fritsche. Determination of Viscosity of Iron Blast Furnace Slags. Techn. Publ., № 383, 1931. — L. Losana. La Metallurgia Italiana, № 6, Anno XXV, 405—414, 1933. [9] G. G. Stokes. Trans. Camb. Phil. Soc., 8 (1851). [10] J. L. M. Poiseuille. Mém. Savants Etrangers, 9, 433 (1846). [11] W. H. Gibson and L. M. Jacobs. Trans. Chem. Soc., 117, 973 (1920). [12] H. Ley u. V. Kirchner. Z. anorg. u. allg. Chemie, 173 (1928), 395.

Н. Н. КАЛИТИН

О СУТОЧНОМ И ГОДОВОМ ХОДЕ ДЛИННОВОЛНОВОЙ СОЛНЕЧНОЙ РАДИАЦИИ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 28 VI 1934*)

Измерения величины напряжения солнечной радиации в зависимости от изменения высоты солнца производились неоднократно, и мы имеем достаточное число наблюдений, характеризующих интегральный поток солнечной радиации. Нельзя того же сказать про отдельные спектральные области солнечной радиации. Только в самые последние годы, появление простых и надежных стеклянных фильтров, позволило нам приступить к изучению наиболее интересных спектральных областей. Для потока солнечной радиации наиболее интересно изучение ультрафиолетовой радиации, особенно в связи с проблемой озона в атмосфере, а также и инфракрасной ее части, в связи с содержанием водяных паров в атмосфере.

С января 1929 г. в Институте актинометрии и атмосферной оптики в Слуцке, до конца 1930 г. непрерывно работал актинограф, регистрирующий напряжение солнечной радиации через фильтр Шотта RG_5. Этот фильтр начинает пропускать радиацию у 644 $m\mu$ и к 700 $m\mu$ пропускание достигает уже 96%, в дальнейшем оно плавно увеличивается, доходит до 99%, а от 2μ начинает уменьшаться.

Таким образом этот фильтр является очень удобным для изучения длинноволновой солнечной радиации, т. е. крайних красных лучей солнечного спектра и всей инфракрасной части.

Вводя поправку на поглощение лучистой энергии в массе фильтра, а также и на отражение от обеих поверхностей, можно измерять напряжение длинноволновой солнечной радиации в абсолютных единицах, т. е. в малых калориях в одну минуту на один квадратный сантиметр поверхности. Правда, коэффициент пропускания фильтров зависит от распределения энергии в солнечном спектре, а это распределение различно для различных высот солнца; но работа Kaempfert'a показала, что для фильтров RG_5 в применении их к солнцу, это изменение будет порядка только 1%, т. е. точность вполне удовлетворительная для нашей цели.

За два года непрерывной работы актинографа было возможно измерить радиацию для 1862 часовых моментов, что дало материал вполне достаточный для того, чтобы вычертить изоплеты напряжения длинноволновой солнечной радиации для всего года. На прилагаемом рисунке даны эти изоплеты для перпендикулярной к солнечному лучу поверхности. В таблице первой даны величины напряжения солнечной радиации в среднем за два года (1929—1930) для целого часа средины каждого месяца как на перпендикулярную поверхность (+) так и на горизонтальную (—).

Величина напряжения солнечной радиации в суточном и годовом ходе будет зависеть как от высоты солнца под горизонтом, так и от прозрачности атмосферы. В той области солнечного спектра, в которой происходило исследование находятся широкие полосы поглощения водяными парами, это полосы $\rho : \Phi : \Psi ; \Omega$. Таким образом заранее можно было ожидать, что изменение содержания водяных паров в атмосфере должно

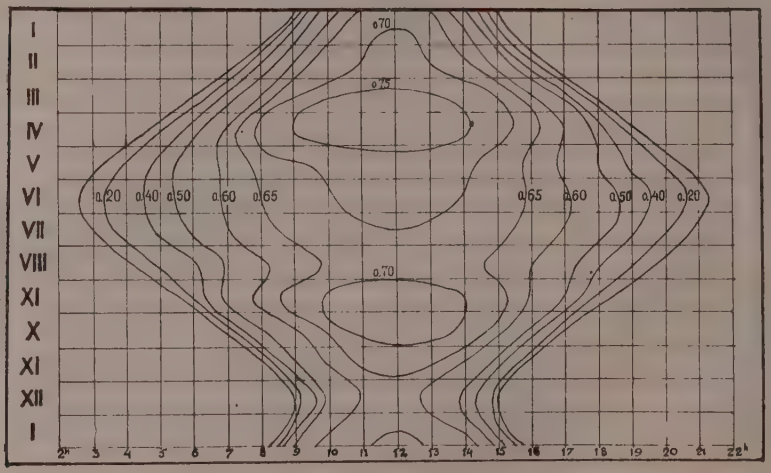
Таблица 1 — Table 1

Marche diurne de l'intensité de la radiation solaire à ondes longues sur une surface perpendiculaire (⊥) et horizontale (—) pour le milieu de chaque mois

Mois		Heures																	
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Janvier	⊥							0.42	0.62	0.68	0.70	0.68	0.61	0.43						
	—							0.02	0.06	0.10	0.11	0.10	0.06	0.02						
Février	⊥						0.33	0.58	0.67	0.70	0.71	0.70	0.65	0.58	0.36					
	—						0.02	0.09	0.16	0.20	0.21	0.20	0.15	0.09	0.02					
Mars	⊥					0.42	0.60	0.70	0.74	0.76	0.76	0.75	0.74	0.71	0.63	0.49				
	—					0.04	0.13	0.22	0.30	0.34	0.36	0.34	0.30	0.23	0.13	0.05				
Avril	⊥			0.12	0.44	0.63	0.71	0.75	0.76	0.77	0.77	0.76	0.75	0.72	0.67	0.60	0.47	0.15		
	—			0	00.6	0.17	0.28	0.37	0.44	0.48	0.49	0.47	0.43	0.36	0.26	0.16	0.06	0.01		
Mai	⊥		0.19	0.43	0.55	0.61	0.66	0.69	0.71	0.72	0.73	0.72	0.71	0.68	0.64	0.53	0.50	0.38	0.17	
	—		0.01	00.7	0.15	0.24	0.34	0.42	0.49	0.53	0.55	0.53	0.49	0.42	0.33	0.23	0.14	0.06	0.01	
Juin	⊥	0.10	0.32	0.46	0.55	0.61	0.65	0.68	0.70	0.71	0.72	0.71	0.70	0.68	0.65	0.62	0.56	0.46	0.34	0.11
	—	0	0.04	0.10	0.19	0.28	0.37	0.45	0.52	0.56	0.58	0.56	0.52	0.45	0.37	0.29	0.19	0.10	0.04	0
Juillet	⊥		0.26	0.42	0.52	0.59	0.64	0.66	0.68	0.69	0.70	0.69	0.68	0.66	0.64	0.60	0.53	0.43	0.25	
	—		0.03	0.08	0.17	0.26	0.35	0.43	0.50	0.53	0.55	0.53	0.50	0.43	0.35	0.26	0.17	0.08	0.03	
Août	⊥			0.19	0.37	0.51	0.59	0.64	0.66	0.68	0.68	0.68	0.67	0.65	0.60	0.54	0.41	0.22		
	—			0.02	0.08	0.17	0.27	0.36	0.42	0.47	0.48	0.47	0.43	0.36	0.28	0.18	0.09	0.02		
Septembre	⊥				0.27	0.53	0.62	0.67	0.71	0.72	0.72	0.72	0.70	0.67	0.60	0.51	0.28			
	—				0.02	0.10	0.19	0.27	0.35	0.39	0.40	0.39	0.34	0.27	0.18	0.09	0.02			
Octobre	⊥					0.14	0.47	0.59	0.65	0.71	0.72	0.72	0.70	0.64	0.49	0.13				
	—					0	0.05	0.14	0.20	0.25	0.27	0.26	0.22	0.15	0,06	0				
Novembre	⊥							0.52	0.62	0.66	0.67	0.65	0.60	0.46						
	—							0.03	0.09	0.13	0.14	0.12	0.09	0.03						
Décembre	⊥								0.50	0.60	0.62	0.58	0.46							
	—								0.03	0.06	0.08	0.06	0.03							

сказываться особенно заметно на длинноволновой части напряжения солнечной радиации. Это наглядно видно как из таблицы 1, так и из рисунка, по несимметричному расположению кривых относительно момента летнего солнце стояния.

На рисунке крайние левая и правая кривые дают моменты восхода и захода солнца, а следующие кривые — напряжение радиации равное: 0.2 кал., 0.4; 0.5; 0.6; 0.65; 0.7; 0.75 кал.



Наиболее характерно выявляется влияние водяных паров на величину длинноволновой радиации, если проследить величины напряжения солнечной радиации на перпендикулярную поверхность для полудня середины каждого месяца, это и сделано в таблице 2.

Таблица 2

Полуденные величины напряжения длинноволновой радиации солнца для середины каждого месяца

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
0.70	0.71	0.76	0.77	0.78	0.72	0.70	0 68	0.72	0.72	0.76	0.62

В годовом ходе с января увеличивается высота солнца при прохождении его через меридиан; достигает максимальной высоты в июне и затем уменьшается до декабря. Так как напряжение солнечной радиации зависит от длины пути проходимого солнечным лучом в атмосфере, то мы должны ожидать минимум радиации в декабре и максимум в июне. Из таблицы 2 видна совсем другая картина. Начиная с января с увеличением высоты солнца увеличивается и радиация, но достигает своего максимума не в июне, а в апреле (0.77 кал.). Несмотря на то, что высота солнца после апреля продолжает увеличиваться, радиация падает; объясняется это тем, что с января до июня увеличивается содержание водяных паров в атмосфере, и поглощение солнечной радиации в инфракрасной части солнечного спектра оказывает большее влияние, чем уменьшение пути

солнечного луча в атмосфере. В августе наблюдается минимум, так как в это время года содержание водяных паров в воздухе еще значительно, а высота солнца уже уменьшается, т. е. оба фактора действуют в одном направлении.

В сентябре-октябре замечается второй небольшой максимум, что объясняется уменьшением водяных паров в атмосфере. Второй минимум, и более глубокий, в декабре объясняется небольшой высотой солнца в это время года.

Сравнивая в годовом ходе величины напряжения солнечной радиации для интегрального потока и длинноволновой его части можно заметить, что годовая амплитуда длинноволновой радиации значительно меньше чем интегральной, так как летом от влияния водяных паров величина длинноволновой радиации уменьшается и зимою увеличивается больше, чем для интегрального потока. Наблюдения показывают, что для интегрального потока изменение равняется 38%, а для длинноволнового 19%. Таким образом в годовом ходе „освещение" земной поверхности инфракрасной радиацией меняется меньше, чем „освещение" интегральным потоком, это имеет свой практический интерес.

Ленинградский окружной институт актинометрии. Слуцк.

Поступило 28 V 1934.

PHYSIQUE DU GLOBE

DE LA MARCHE DIURNE ET ANNUELLE DE LA RADIATION SOLAIRE À ONDES LONGUES.

Par N. N. KALITINE

(*Présenté par S. Wawilow, de l'Académie, le 28. VI. 1934*)

La mesure de l'intensité de la radiation solaire, dépendant de la variation de la hauteur du soleil, a été effectuée bien des fois, et nous possédons un nombre suffisant d'observations caractérisant le flux intégral de la radiation solaire.

Quand aux parties séparées du spectre de la radiation solaire — on ne pourrait pas en dire autant. C'est seulement pendant les dernières années, depuis l'apparition des filtres en verre, simples et sûrs — qu'il nous a été possible d'aborder l'étude des parties les plus intéressantes du spectre. Ce qu'il y a de plus intéressant par rapport au flux de la radiation solaire, c'est l'étude de la radiation ultra-violette, en particulier relativement au problème de l'ozone dans l'atmosphère, ainsi que de sa partie infrarouge, par rapport à la quantité de vapeur d'eau, contenue dans l'atmosphère.

A l'Institut d'Actinométrie et d'Optique Atmosphérique à Sloutzk, près Leningrad, fonctionnait, sans interruption, depuis le mois de janvier 1929 jusqu'à la fin de l'année 1930, un actinographe qui enregistrait l'intensité de la radiation solaire à travers le filtre de Schott RG_5. Ce filtre commence à filtrer la radiation à 644 mμ et vers 700 mμ le filtrage atteint est de 96%, ensuite il augmente graduellement, touche à 99%, et à partir de 2μ — commence à diminuer. Ce filtre est très commode pour l'étude de la radiation solaire à ondes longues, c'est à dire des rayons rouges extrêmes du spectre solaire et de toute la partie infrarouge.

En introduisant la correction pour l'absorption de la radiation solaire par la masse du filtre, ainsi que pour la réflexion des deux surfaces, on peut mesurer l'intensité de la radiation solaire à ondes longues en unités absolues; c'est à dire en petites calories par minute sur un centimètre carré de surface. Le coefficient de perméabilité des filtres dépend de la répartition de l'énergie dans le spectre solaire, et cette répartition diffère, selon les diverses hauteurs du soleil; mais le travail de Kaempfert a démontré, que pour les filtres du type RG_5, dans leur application par rapport au soleil, cette différence sera seulement de l'ordre de 1%, c'est à dire que la précision suffira pour notre but.

Deux années de travail continu de l'actinographe ont permis de mesurer la radiation pour 1862 moments horaires, ce qui a donné un matériel suffisant pour tracer des isoplètes de l'intensité de la radiation solaire à ondes longues pour toute l'année.

Le dessin (v. p. 350) nous montre ces isoplètes pour une surface perpendiculaire au rayon du soleil. La table 1 nous montre la moyenne de l'intensité de la radiation solaire pour deux années (1929—1930) pendant une heure entière prise au milieu de chaque mois sur une surface perpendiculaire ($\perp$), ainsi que sur une surface horizontale (—).

L'intensité de la radiation solaire dans sa marche diurne et annuelle dépendront non seulement de la hauteur du soleil au-dessus de l'horizon, mais aussi de la transparence de l'atmosphère. Dans la partie du spectre solaire qui a été soumise à l'étude, se trouvent de larges bandes d'absorption par la vapeur d'eau, ce sont les bandes: ρ; Φ; Ψ; Ω.

Par conséquent on pouvait prévoir d'avance que la modification de la quantité de vapeur d'eau, contenue dans l'atmosphère devrait influencer particulièrement la partie à ondes longues de la radiation solaire. Ce qui est mis en évidence tant dans la table 1 (p. 349), que sur le dessin, par la disposition assymétrique des courbes par rapport au solstice d'été.

Sur le dessin les courbes, — l'extrême à gauche et l'extrême à droite, — donnent les moments du lever et du coucher du soleil; les courbes suivantes — l'intensité de la radiation qui est de 0.2 cal.; 0.4; 0.5; 0.6; 0.65; 0.7; 0.75 cal.

L'influence de la vapeur d'eau par rapport à la quantité de la radiation à ondes longues se manifeste le plus ostensiblement, si l'on étudie l'intensité de la radiation solaire sur une surface perpendiculaire, à midi au milieu de chaque mois; qui est montrée dans la table 2.

Table 2.

Quantités méridionales de l'intensité de la radiation solaire à ondes longues pour le milieu de chaque mois

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
0.70	0.71	0.76	0.77	0.73	0.72	0.70	0.68	0.72	0.72	0.76	0.62

Depuis le mois de janvier, dans sa marche annuelle, la hauteur du soleil augmente quand il passe le méridien, atteint son maximum au mois de juin, et puis va en diminuant jusqu'au mois de décembre. Comme l'intensité de la radiation solaire dépend de la distance parcourue par le rayon solaire dans l'atmosphère, nous devrions supposer que le minimum de la radiation est en décembre et le maximum au mois de juin.

La table 2 fournit des données entièrement différentes. En commençant du mois de janvier, avec l'augmentation de la hauteur du soleil, augmente aussi la radiation, mais elle atteint son maximum non pas au mois de juin, mais en avril (0.77 Cal.). Malgré que la hatueur du soleil continue à augmenter, la radiation diminue après le mois d'avril. Cela provient de ce que la quantité de vapeur d'eau dans l'atmosphère augmente depuis janvier jusqu'au mois de juillet et l'absorption de la radiation dans la partie infrarouge du spectre solaire exerce une influence plus grande que la diminution de la distance parcourue par le rayon solaire dans l'atmosphère. Le minimum est observé en août parce que la quantité de vapeur d'eau dans l'atmosphère à cette saison est encore considérable, mais la hauteur du soleil est déjà moindre, c'est à dire que les deux facteurs agissent dans la même direction.

En septembre-octobre se laisse observer un second maximum, peu prononcé, ce qui s'explique par la diminution de la quantité de vapeur d'eau dans l'atmosphère. Le second minimum et le plus profond est en décembre, il s'explique par une moindre hauteur du soleil, pendant ce mois. En comparant dans sa marche annuelle l'intensité du flux total de la radiation solaire avec l'intensité de sa partie à ondes longues, on peut voir que l'amplitude annuelle de la radiation à ondes longues est considérablement moindre que celle du flux total, car en été, à cause de l'effet produit par la vapeur d'eau, la quantité de la radiation à ondes longues diminue, tandis qu'en hiver elle augmente plus que pour le flux total de la radiation solaire. Les observations montrent que pour le flux total les variations sont de 38% et pour la partie à ondes longues — de 19%. Ainsi dans la marche annuelle de „l'illumination" de la surface terrestre la radiation infrarouge varie moins que „l'illumination" par le flux totale. Les résultats obtenus présentent un intérêt pratique particulier.

Institut d'Actinométrie et
d'Optique Atmosphérique
à Sloutzk.

Manuscrit reçu
le 28. V. 1934.

БИОФИЗИКА

Б. Н. ТАРУСОВ

О ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КОНСТАНТЕ МЫШЦЫ

(*Представлено академиком И. П. Лазаревым 9 VI 1934*)

Диэлектрическая константа животных тканей представляет значительный интерес как один из показателей, который позволяет подойти к пониманию физико-химической структуры живой клетки. Первые определения Е биологических тканей были проделаны Фюртом и Келлером. Эти исследователи дали ряд цифр для мышечной и нервной ткани, установив, что Е их при длине волны 85 см превосходит по величине Е для чистой воды. В частности для мышцы они указывают цифру 83 при температуре 18°. В более поздней работе Щерешевский дает для мышцы же Е 79 на волне 2 м.

Так как вышеуказанные определения проведены на частотах, которые превосходят значительно период релаксации дипольных коллоидных частиц и молекул органических соединений, входящих в состав протоплазмы,* то в основном Е мышцы в этой зоне частот будет зависеть

* Период релаксации удлиняется в данном случае в результате высокой вязкости и лежит в зоне λ 10—20 м.

от воды и молекул свободных электролитов, содержащихся в тканевом соке. Лиофильные коллоиды протоплазмы, связывая гидратационно воду, фиксируя диполи воды, как правило, должны понижать Е воды. Высокую Е для мышечной ткани следовало бы объяснить наличием свободных электролитов, концентрация которых в живой клетке довольно велика.

Так как концентрация свободных электролитов в тканях подвержена значительным колебаниям, повышаясь, например, при отмирании мышцы от M/20 до M/10 (Филипсон), то представлялось интересным проследить зависимость между содержанием свободных электролитов (внутренней электропроводностью) и величиной Е.

В качестве объекта нами была использована портняжная мышца лягушки. Определение Е производилось резонансным методом, при помощи двух индуктивно связанных контуров. Стабилизованный генератор был построен по схеме трехточки на лампе ГКВ4 и позволял получать волны от 85 см до 4 м. Резонансный контур состоял из постоянного конденсатора, в который помещался изучаемый объект, и переменной самоиндукции (система Лехера), при помощи мостика которой производилась установка в резонанс по отклонению зеркального гальванометра (чувств. 10^{-8} A и 10^{-6} V), связанного с чувствительной термопарой, включенной в резонансный контур. В гнездо постоянного конденсатора плотно входила цилиндрическая стеклянная кювета, закрываемая крышками с двух сторон. В эту кювету просовывалась мышца. Концы мышцы обрезались и плотно закрывались крышками с тем, чтобы между мышцей и стенками кюветы не оставалось воздуха. Резонансные кривые снимались для кюветы, наполненной мышцей, дестиллированной водой и раствором хлористого натра (M/20).

Измерения были проведены на волне 85 см, 2 м и 4 м.

Определение сводилось к констатированию изменения емкости конденсатора резонансного контура, наполненного мышцей по отношению к тому же конденсатору с водой. Определение величины этой емкости производилось из отсчета сокращения (или увеличения) длины Лехеровской системы контура при установке его в резонанс по формуле:

$$C_0 = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{c_1}{\alpha_1}} \cdot \operatorname{ctg} \omega \sqrt{c_1 \alpha_1} \cdot l_0) C_2,$$

где α_1 C_1 — самоиндукция и емкость проводов системы Лехера, $C_1 = 2.99 \cdot 10^{10}$ см сек., ω — частота, l_0 — длина проводов. По полученной емкости вычислилось Е.

Одновременно анализируя форму резонансной кривой, вычислялся декремент затухания, величина которого зависела от электропроводности мышцы.

Определения производились при возможно более слабой связи между контурами. Температура контролировалась термопарой, введенной в кювету.

Все измерения были проведены на мышце при ее естественном отмирании во времени. В качестве метода, который позволял следить за ходом отмирания, использованы были проба на раздражимость и измерение электропроводности мышцы мостиком Кольрауша на низкой частоте (критерий, предложенный Остергаутом) при помощи электродов, которые при измерениях подводились к концам кюветы. Обычно мышца выдерживалась в кювете и изучалась в течение от 20 до 40 часов. Результаты приведены в следующей таблице.

t 15°	ε			Электропр.	Внутр. электропр.	Примечание
	λ 85 cm	λ 2 m	λ 4 m	низк. част.	конц. в молях	
Мышца свежая Muscle frais	84	84	84	0.020	0.044	
через 5 час.	84	84.5	84.5	0.040	0.045	
après 10 heures	84.7	85	85	0.506	0.06	
„ 15 „	85.5	85	85.5	0.064	0.07	
„ 20 „	86	86	86.5	0.069	0.08	
„ 25 „	85	85	85.5	0.068	0.1	
„ 30 „	78	79	80	0.069	0.1	Мышца не возбудима stimulation fait défaut
„ 35 „	79	78.5	—	0.069	0.1	
„ 40 „	79	78	80.5	0.069		
Мышца измельченная Muscle morcelé menu	81.5	—	—	0.058		
Мышца оттаявшая Muscle dégelé rapidement	78	—	—	0.060		
Мышца после быстрого замораж. Muscle après congélation rapide	±1	±2	±2			

Как видно из таблицы, E свежее только что вырезанной мышцы, несколько выше E воды и достигает 84. По мере отмирания мышцы, E повышается, достигая 86. Одновременно повышается абсорпция, указывая на увеличение внутренней электропроводности, достигает максимума через 18—25 часов, не изменяясь заметно в дальнейшем. К тому же времени достигает максимума электропроводность, измеренная на низкой частоте, что является показателем окончательной гибели мышцы (раздражимость пропадает на 3—5 часов раньше). Приблизительно от этой точки начинается падение E; и через 24—36 часов падает до значений ниже воды.

На основании этих данных надо полагать, что высокое значение E в живой мышце связано с наличием свободых солей и изменяется в связи с колебаниями последних. Посмертное падение E при неизменной электропроводности может явиться только результатом увеличения количества гидратационно связанной воды. Диэлектрическая константа мышцы при сопоставлении с внутренней электропроводностью может, повидимому, служить критерием гидратационных процессов.

Биохимический институт
имени А. Н. Баха.
Москва.

Поступило
9 VI 1934.

BIOPHYSIQUE

SUR LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE DU MUSCLE

Par B. TARUSOV

(*Présenté par P. Lazarev, membre de l'Académie, le 9. VI. 1934*)

Résumé

La note est consacrée à la mesure de la constante diélectrique E du muscle isolé de la grenouille (M. sartorius) au cours de l'engourdissement progressant.

Par rapport à E nous avons fait des mesures de l'absorption qui donne la possibilité de calculer la conductibilité intracellulaire. Comme indicateur de l' engourdissement nous avons pris la stimulation électrique et la conductibilité mesurées à basse fréquence (selon Osterhout).

E était mesuré par la méthode de résonance pour les longueurs d'ondes de 85 cm, 2 m et 4 m. Les résultats sont représentés an tableau.

L' E du muscle frais est 84, après 15—25 heures E s'élève et donne 86; simultanément s'élève la conductibilité intracellulaire (absorption) (col. 5) et la conductibilité mesurée à basses fréquences (col. 4) C'est le point du commencement de la destruction de la structure du muscle: l'irritabilité est perdue et E commence à baisser et se réduit à 78 (moins que l' E de l'eau) vers les 25—40 heures. La conductibilité, au contraire, reste à peu près constante.

Institut Biochimique A. Bach.
Moscou.

Manuscrit reçu
le 9. VI. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITTÉRATURE CITÉE

Furth und Keller. Biochem. Zeitschr. Bd. 141, 1923. — Keller. Biochem. Zeitschr. Bd. 136, 1923. — Shereshewsky. Publ. Health Rep., 1933. — Philippson. C. R. Soc. biol. 83, 1920.— Osterhout. Injury recovery and death, 1922.

ХИМИЯ

М. К. ГРОДЗОВСКИЙ и З. Ф. ЧУХАНОВ

О ПРОЦЕССЕ ГАЗИФИКАЦИИ ТОПЛИВА

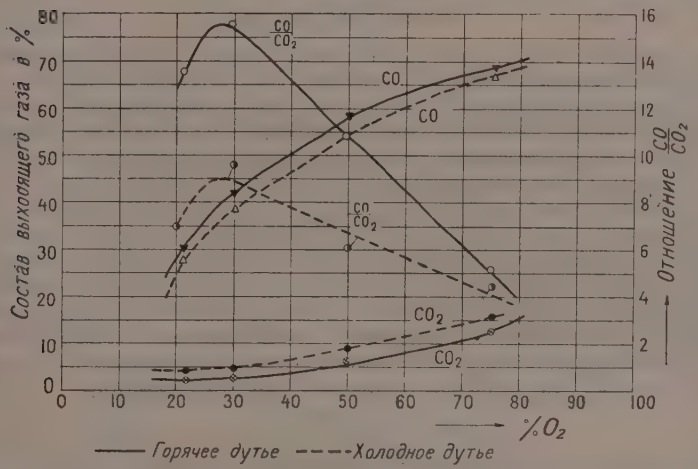
(*Представлено академиком М. А. Павловым 9 V 1934*)

Наши исследования, проведенные с активированным древесным углем и с коксом, установили, что процесс окисления заканчивается в небольшом слое топлива. Варьируя процентное содержание кислорода и скорость дутья, мы обнаружили, что зона окисления сокращается при возрастании каждого из этих двух факторов в отдельности и доходит до 7 мм при 76% O_2 и линейной скорости в 0. 3 м/сек. (считая на свободное сечение трубки). Это сокращение зоны, сопровождающееся повышением температуры ее, согласуется с теоретическими положениями Кореваара (1) относительно влияния активности топлива и скорости воздуха на процесс газификации.

Но, несмотря на ничтожные размеры окислительной зоны, не превышавшей 30 мм, анализ газов, взятых в конце ее, систематически давал большее количество окиси углерода; когда скорость дутья превышала

0.3—0.4 м/сек. при воздухе, оно составляло до 30%* при зоне окисления размером в 10 мм, и слое угля в 400 мм, причем выходящие из него газы уже не давали никакого увеличения процента CO. Таким образом, газификация заканчивалась в раскаленной зоне активированного угля размером в 10 мм, хотя время контакта газов в ней составляло при 0.3 м/сек. около 0.01 сек. Пользуясь уравнением Клементса ([2]):

$$\frac{dx}{dt} = K_1\left('m - \frac{m+1}{2}\,x\right)$$



Зависимость колич. CO и CO_2 от кол. O_2 в дутье ($Vo_2 = \text{const.} = 1741\,m$ сечение тр. 3.15[2])

и константами, определенными им, мы вычислили, что даже при температуре в 1600° в конце зоны могло бы быть не больше 3.6% CO, если бы вначале образовалось 20% CO_2, которое потом восстанавливалось бы по реакции:

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO.$$

С другой стороны, серия опытов с уменьшающимися скоростями дутья давали все больший и больший процент CO_2 в выходящих газах, хотя в зоне окисления количество CO было больше. Особенно характерны результаты опытов при $Vo_2 = \text{constans}$, представленные на фигуре. Отношение $\frac{CO}{CO_2}$, вопреки ожиданиям, падает по мере увеличения процента O_2 в дутье, и наоборот, возрастает с уменьшением этого процента, переходя через максимум около 30% O_2. С точки зрения Будуаровской реакции (идущей вправо) никак нельзя объяснить этого явления, выражающегося в таком сопоставлении:

% O_2	Температура	Скорость дутья	% CO_2
1. Растет	Растет	Падает	Больше
2. Падает	Падает	Растет	Меньше

* Колебания от 7.5% до 30%, обнаруженные в разных пробах, зависили от того, из какого пункта узкой зоны удавалось захватить газ.

Такие результаты совершенно противоречат кинетическим условиям реакции восстановления, более благоприятным при высокой температуре и длительном контакте обеих фаз. Как показывает фигура, закономерность отношения $\frac{CO}{CO_2}$ совершенно не меняется от того, что дутье горячее или холодное. Поэтому приходится объяснить явление реакцией сгорания окиси углерода в зоне окисления за счет неизрасходованного кислорода. Это имеет место вплоть до определенной скорости, составляющей при активированном угле 0.3 м/сек. (точка перегиба), достаточной для того, чтобы предотвратить реакцию:

$$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$$

над раскаленным углеродом. После этого можно увеличивать скорость воздуха (или обогащенного кислородом) вплоть до 1.25 м/сек. (скорость выше этой не испытывалась еще по техническим причинам) и газификация будет полная, несмотря на уменьшение размера зоны окисления.

Таким образом, окись углерода, которую необходимо уносить из зоны горения, не является вторичным продуктом, а образуется в результате первичного взаимодействия углерода с кислородом. Увеличение же скорости воздушного дутья, как и обогащение воздуха кислородом, увеличивает процент первичной окиси углерода, а при одинаковых скоростях избыток кислорода действует еще интенсивнее.

Эти результаты, как и данные другой работы,* приводят нас к следующим выводам о механизме процесса газификации:

1. Первичным продуктом взаимодействия углерода с кислородом является как CO_2, так и CO; т. е., происходят обе реакции:

$$1.\ C + O_2 \rightarrow CO_2,$$
$$2.\ C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO.$$

Если образование CO_2 не требует никаких специальных условий, то образование CO связано с активностью углеродного комплекса, вернее всего, со структурой кристаллической решетки и расположением ненасыщенных атомов в ней; последнее же меняется как с природой угля и состоянием его поверхности, так и в результате реакции окисления до CO_2, температуры зоны горения и количества O_2, поступающего в единицу времени на единицу поверхности угля.

2. Чтобы предотвратить возможность сгорания первично образовавшейся окиси углерода еще в зоне окисления, необходимо развить такую скорость дутья, которая превышала бы скорость следующей реакции (над углем):

$$3.\ CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2.$$

3. Если малые скорости дутья, с одной стороны, уменьшают первичное образование CO, а с другой стороны, содействуют ее сгоранию, то только высокая температура достаточно высокого слоя топлива обеспечивает полную газификацию по реакции:

$$4.\ CO_2 + C \rightarrow 2CO.$$

Мы приходим, следовательно, к технологическому выводу о высокоскоростном воздушном газогенераторе, имеющем свою практическую почву в работе доменных печей и проверяемом теперь на полупромышленной установке. В результате реферируемой работы производительность пока

* Неопубликованной.

доказана на десятикратное увеличение. Предельные скорости будут изучаться в дальнейшем для больших размеров* частиц и разных сортов топлива. Кроме того, проведенная работа показала, что обогащение воздуха кислородом интенсифицирует процесс, газификации главным образом:

при активированном угле до 25% O_2,
а при коксе „ 35% O_2

Дальнейшее же повышение процента O_2 дает при активированном угле, например, почти пропорциональное количеству кислорода увеличение скорости сгорания углерода, но не вызывает заметного ускорения процесса.

Государственный институт азота.
Москва.

Поступило
9 V 1934.

CHEMIE

ÜBER DEN GASIFIKATIONSPROZESS FÜR FESTEN BRENNSTOFF

Von M. GRODZOVSKIJ und Z. ČUCHANOV

(*Vorgelegt von M. Pavlov, Mitglied der Akademie, d. 9. V. 1934*)

(ZUSAMMENFASSUNG)

Unsere Untersuchung des Gasifikationsprozesses an aktivierter Kohle und an Koks sowohl mit normal zusammengesetzter als auch an Sauerstoff angereicherter Luft führte uns zu den nachfolgenden Vorstellungen über den Verlauf der hierbei in Frage kommenden Reaktionen. Als primäre Reaktionen sind aufzufassen:

$$1.\ C + O_2 \rightarrow CO_2, \qquad 2.\ C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_0$$

Die Bildung von CO_2 verläuft unbehindert. Dagegen steht die primäre Ausbeute an CO in Abhängigkeit von der Temperatur der Oxydationszone, von Geschwindigkeit und Menge des zugeführten Sauerstoffs und von der Aktivität des angewandten Brennstoffs. Das primär gebildete Kohlenoxyd muss aus der Reaktionszone schleunig entfernt werden, um den Vorgang

$$3.\ CO + \frac{1}{2}\ O_2 \rightarrow CO_2$$

zu verhindern. Die Geschwindigkeit, mit der das Kohlenoxyd zu entfernen ist, beträgt bei aktivierter Holzkohle 0,3 m/sec., auf den freien Querschnitt des Rohres gerechnet. Steigt diese Geschwindigkeit bis auf 1.2 m/sec., so wird die Gasifikation vollständig. Höhere Geschwindigkeiten wurden noch nicht erprobt. Mit anwachsender Geschwindigkeit wird der Reduktionsvorgang

$$4.\ CO_2 + C \rightarrow 2\ CO$$

im Falle von Koks immer mehr und mehr zurückgedrängt, während bei aktivierter Kohle die Reduktion nur bei geringen Blasegeschwindigkeiten — unter 0.26 m/sec., bemerkbar wird. Die Resultate der Arbeit führen technisch zu einem Intensifikationsverfahren für den Generatorprozess und weisen auf die optimalen Grenzen der Anreicherung der Luft mit Sauerstoff hin welche eine starke Intensifizierung des Prozesses bewirkt.

Staatliches Stickstoff-Institut
Moskau.

Eingegangen
d. 9. V. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

1 Corevaar. Combustion in the Gas Producer and the Blast-Furnace. 1924.
2 Clements, Adams and Hoskins. B. of Mines. Bull., No 7, 1911.

* Изученные до сих пор размеры не превышали 10 мм при коксе.

О СОДЕРЖАНИИ БОРА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Н. В. ТАГЕЕВА, С. Г. ЦЕЙТЛИН, А. Н. МОРОЗОВА

(*Представлено академиком А. Е. Ферсманом 5 VI 1934*)

Работая в Геохимической лаборатории Ломоносовского института под общим руководством В. Г. Хлопина на материале, в большей своей части любезно предоставленном Государственным Радиевым институтом, нами было установлено содержание бора в некоторых природных растворах: 1) нефтяных водах, 2) соленых водах, 3) термальных источниках. Определение бора производилось объемным методом F. L. Foote [1], разработанным Н. В. Тагеевой; ошибки метода для определения абсолютных количеств B_2O_3 не < 0.7 мг не превышали $\pm 4\%$

Ниже приведены полученные результаты:

Наши данные дополняют материалы по геохимии бора V. M. Goldschmidt [3].

Данные о содержании бора в морской воде в общем хорошо согласуются с цифрами K. Buch [4].

В исследованных соленых водах содержание B_2O_3 в % по весу минеральной части раствора сходно с таковым морской воды (0.01—0.06% B_2O_3), исключением являются воды Голодной Степи. Можно заключить, что здесь происхождение бора морское.

В нефтяных водах содержание бора превышает таковое в морской воде, колеблясь от 0.01 до 0.6% B_2O_3.

Гораздо больше бора, чем в нефтяных и соленых водах, в водах грязевых вулканов (0.06—4% B_2O_3), а также, при меньшей общей минерализации раствора, в термальных источниках (0.9—01%.

В водах грязевых вулканов Керченского, Таманского и Апшеронского полуостровов присутствие бора в значительных количествах уже известно, но не объяснено. Высокое содержание этого элемента в термальных источниках Тянь-шаня находится в согласии с обычным присутствием бора в глубоких, связанных с вулканизмом, водах.

В нефтяной воде бор был до сих пор определен только для воды Гейдельбергской скважины W. Fresenius [5] (0.00242 B_2O_3 г/л 0.0027% B_2O_3 по весу сухого остатка). Из приведенных данных видно, что бор является характерным элементом типичной нефтяной воды, связанный с ее историей, как и Li, Ra, Br, J, MsTh. Этот вывод должен быть подтвержден и объяснен при дальнейшем изучении нефтяных вод.

Присутствие бора в нефтяных водах, вероятно, имеет большое практическое значение. Нефтяные воды многих нефтяных месторождений (Челекен, Нефтедаг, Дагестанские Огни, Нефтечаля, Ухта) имеют большой (до — 10000 м³/сутки), не изменяющийся в течение десятков лет, дебит, и поэтому следует поставить вопрос о рентабельности этого нового типа месторождений бора при комплексном использовании на бром, иод и радий.

Ломоносовский институт
Академии Наук СССР.
Ленинград.

Поступило
7 VII 1934.

СОДЕРЖАНИЕ БОРА В НЕФТЯНЫХ ВОДАХ

Borgehalt in den Erdölwasser

Местонахождение * Ortsname	Минерализация раствора Mineralis. der Lösung g/L	B_2O_3 в % по весу минеральной части раствора Der Prozentgehalt des B_2O_3 nach dem Gewicht des mineralischen Teiles der Lösung	B_2O_3 г/л ** B_2O_3 g/L **
ТУРКМЕНИЯ — TURKMENIEN			
О-в Челекен — Ins. Čeleken			
1. Скв. Мираа-Бек — Bohrloch Mirsa-Bek			0.07183
2. Скв. 60 (Кошкина) — Bohrloch 60 (Koshkin)	256.93	0.0163	0.04211
3. „ 200	282.04	0.0118	0.05165
3. Вода с иодного завода — Wasser vom Jodwerk			0.07156
5. Ист. в ур. Хараз № 1 гелиевый Quelle in. d. Siedelung „Charas" № 1	267.42	0.0103	0.02771
Нефтедаг — Nephtedag			
6. Скв. 15 — Bohrloch 15	107.95	0.2483	0.26807
7. „ 21 — „ 21	60.19	0.6535	0.39384
8. Оз. Порсугель — Porsugelsee	110.85	0.3494	0.38738
Боядаг — Bojadag			
9. Ист. 1379 — Quelle 1379	225.70	0.0605	0.13658
10. „ 1374 — „ 1374	208.30	0.0992	0.19218
11. Ист. — Quelle	176.08	0.1145	0.20160
Чикишляр — Čikishljar			
воды грязевых вулканов Wasser von den Schlamm-vulkanen 12. Вулкан Ак-Потлау — Vulkan Ak-Potlau	68.77	0.7097	0.48812
13. Оз. Кеймир сев. — Keimirsee nördl.			2.87472
14. „ Кеймир средн. — „ mittl.	996.00	0.0642	0.64301
15. „ Кеймир южн. — „ südl.	176.90	3.9123	6.9210
16. Кеймир скв. 2 — Bohrloch Keimir 2	147.04	0.1668	0.24520

* Обозначение скважин по промысловым журналам, обозначение источников Боядаг см. карту Г. А. Смелко. Тр. Геол. разв. упр., 1932, 75, 43.

** Для вод, содержание бора в которых в определенной пробе < 7 мг приведен только порядок количества бора.

*** Für Wasser in welchen der Gehalt von B_2O_3 in 75 cm^3 < 0.7 mg beträgt ist nur die Grössenordnung des Gehaltes von B_2O_3 angeführt.

Местонахождение Ortsname	Минерализация раствора Mineralis. der Lösung g/L	B_2O_3 в % по весу минеральной части раствора Der Prozentgehalt des B_2O_3 nach dem Gewicht des mineralischen Teiles der Lösung	B_2O_3 г/л B_2O_3 g/L
КАВКАЗ KAUKASUS			
Дагестанские Огни Dagestanskije Ogni			
17. Скв. 7— Bohrloch 7			0.32942
18. „ 41— „ 41	73.45	0.4194	0.30810
19. „ 3— „ 3	63.45	0.3954	0.26088
Берикей — Berikei			
20. Скв. Бенкендорфа — Bohrloch Benkendorff	64.00	0.3762	0.25083
Бакинский район Bakugebiet			
21. Гряз. Сопка р. Загиль-Пири — Schlammkegel Sagil-Piri.	19.260	2.3232	0.44746
22. Гряз. сопка Пиль-Пиль, западный гриф — Schlammkegel Pil-Pil, westlicher	11.040	0.9377	0.10353
23. Гряз. сопка Пиль-Пиль, восточн. гриф — Schlammkegel Pil-Pil, ostlicher	11.99	0.8275	0.09922
АРХАНГЕЛЬСКАЯ ОБЛ. ARCHANGELSK BEZIRK			
Ухта — Uchta			
24. Скв. 1 — Bohrloch 1	49.99	0.0284	0.005
25. Скв. р. Ярега — Bohrloch d. Fl. Iarega			0.01422
УРАЛ — URAL			
Стерлитомак Sterlitomakerdöllagerstätten			
26. Скв. глуб. 804 м — Bohrloch. Tiefe	ок. ung. 300	0.13	0.4147
27. „ „ 308 м — Bohrloch Tiefe			0.0161
ЭМБИНСКИЙ РАЙОН Embagebiet			
28. Окрестн. Актюбинска. — Aktjubinsk Umgebungen.			0.005
29. САХАЛИН — Ins. Sachalin . . .			0.002

воды грязевых вулканов

Содержание бора в соленых водах
Borgehalt in den Salzwassern

Местонахождение Ortsname	Минерализация раствора Mineralis. der Lösung g/L	B_2O_3 в % по весу Минеральной части раствора Der Prozentgehalt des B_2O_3 nach dem Gewicht des mineralischen Teiles der Lösung	B_2O_3 г/л B_2O_2 g/L
СЕВЕРНЫЙ КРАЙ Das Nordgebiet (Sewerny Krai)			
30. Ист. Солигалич — Quelle Soligalič . .	20.98	0.0381	0.008
31. „ Солониха — Quelle Solonicha .	12.91	0.0697	0.009
32. Северный Урал — Nördlicher Ural .			0.009
33. Ист. Усолье ист. 1 — Quelle Ussolje 1 .	40.00	0.0200	0.008
34. „ „ „ 2 — „ „ 2			0.007
СРЕДНИЙ УРАЛ — Mittlerer Ural			
35. Ист. Березняки — Quelle Beresnjaki . .	260.80	0.0117	0.0306
ГОРЬКОВСКИЙ РАЙОН Gorkigebiet (N. Nowgorod)			
36. Ист. Балахна — Quelle Balakhna . . .	57.34	0.0505	0.0290
БАШКИРИЯ — BASCHKIRIEN			
37. Ист. Тереклинский — Quelle tereklinski			0.004
38. „ Сабаевский — Sabajewski			0.001
СРЕДНЯЯ АЗИЯ — TURKESTAN			
Кара Мазар — Kara-Masargebirge			
39. Ист. Казан-Булак — Quelle Kasan-Bulak	323.37	0.0228	0.07373
„ около кишлака			
40. „ Мажары № 6 — Mangsari № 6 . . .	176.18	0.0255	0.04499
41. „ „ № 7 — „ № 7 . . .	157.39	0.0241	0.03805
42. Оз. Аксукан — Aksukansee			0.43296
43. Сол. Промыслы Сакратма — Salzbetrieb Sakratma			0.0906
Голодная степь (Бек-акдала) Golodnaja Steppe (neben Balchaschsee) (Bekpakdala)			
44. Чу-Илийские горы ист. Quelle	0.33	2.1212	0.007
45. Ču-Ilyskie Gebirge	1.36	0.5882	0.008
46. КАСПИЙСКОЕ МОРЕ — Kaspisches Meer	12.40	0.0403	0.005
47. ЯПОНСКОЕ МОРЕ — Japanisches Meer (Umgeb. v. Wladiwostok) . . . . . (около Владивостока)	35.00	0.0365	0.01277
48. БАРЕНЦОВО МОРЕ Barenzisches Meer (Umgeb. v. Murmansk)	32.00	0.0548	0.01253

Содержание бора в термальных источниках

Bohgehalt in thermalquellen

Местонахождение Ortsname	Минерализация раствора Mineralis. der Lösung g/L	B_2O_3 в % по весу минеральной части раствора Der. Prozentgehalt des B_2O_3 nach dem Gewicht des mineralischen Teiles der Lösung	B_2O_3 г/л B_2O_3 g/L
ТЯНЬ-ШАНЬ TIAN-SCHANGEBIRGE			
Терскей-Алатау Terskei-Alatau			
Ист. Джетси-Огуз Quelle Dshety-Ogus			
49. Ванна 1 Bad 1	12.91	0.2003	0.02586
50. Ванна 2 Bad 2	12.99	0.2180	0.89832
51. Скважина Bohrloch	9.46	0.1340	0.012
52. Ист. Кызыл-Су Quelle Kysyl-Ssu	0.43	0.6976	0.003
53. „ Ак-Су „ Ak-Ssu	0.38	0.1842	0.0007
54. „ Алтын-Арасан „ Altyn-Arassan	0.37	0.1351	0.0005
Джунгарский Алатау Dshungarisch. Alatau			
55. Ист. Аяк-Калканский Quelle Ajak-Kalkan	3.80	0.2106	0.008
56. „ Чет-Куванды „ Čet-Kuwandy			0.006

ÜBER DEN BORGEHALT IN DEN NATURWASSERN

VON N. TAGEJEVA, S. ZEITLIN und. A. MOROSOVA

(*Vorgelegt von A. Fersmann, Mitglied der Akademie, d. 5. VI. 1934*)

Wir haben den Borgehalt in folgenden natürlichen Lösungen festgestellt: 1) in Erdölwassern, 2) in Salzwassern, 3) in Thermalquellen. Die Bestimmung des Bors ging durch die Volumenmethode von F. L. Foote (1) vor sich, die von N. Tagejewa ausgearbeitet war; die Fehler der Methode zur Bestimmung der absoluten Mengen des B_2O_3 nicht < 0.7 mg überschritten nicht $\pm 4\%$.

Weiter unten sind die erhaltenen Resultate angeführt:

Unsere Befunde werden durch die Angaben von V. M. Goldschmidt (3) über die Geochemie des Bors ergänzt.

Die Befunde über den Borgehalt im Meer stimmen im allgemeinen mit K. Buch's (4) Angaben überein.

In den untersuchten Salzwassern ist der Gehalt von B_2O_3 in % nach dem Gewicht des mineralischen Teiles der Lösung (0.01—0.06% B_2O_3) dem Prozentgehalt von B_2O_3 im Meerwasserähnlich; eine Ausnahme bilden die Wasser der Golodnaja Stepj. Man kann daraus schliessen, dass hier das Bor seinen Ursprung im Meere hat.

In den Erdölwassern ist der Borgehalt grösser als im Meerwasser (er schwankt von 0.01 bis 0.6% B_2O_3).

In viel grösseren Mengen, als in den Erdöl- und Salzwassern, ist das Bor in den Wassern der Schlammvulkane (0.06—4% B_2O_3) und ebenso, bei geringerer allgemeiner Mineralisation der Lösung, in den Thermalquellen (0.9—0.1%) enthalten.

In den Wassern der Schlammvulkane der Halbinseln Kertsch, Taman und Apscheron ist das Vorhandensein von Bor in bedeutenden Mengen wohl schon bekannt, aber nicht genauer festgestellt. Der hohe Gehalt dieses Elements in den Thermalquellen von Tian-Shan stimmt mit der üblichen Anwesenheit von Bor in tiefen mit dem Vulkanismus verbundenen Gewässern überein.

Im Erdölwasser war das Bor bis jetzt nur für das Wasser des Heidelberger Bohrloches von W. Fresenius (5) (0.00242 B_2O_3 g/L, 0.0027% B_2O_3 nach dem Gewicht des trockenen Rückstandes) bestimmt. Aus den angeführten Angaben ist zu ersehen, dass das Bor das charahteristische Element des typischen Erdölwassers ist, das mit seiner geochemischen Geschichte in Verbindung steht, wie auch Li, Ra, Br, J. Diese Folgerung muss bei weiterem Studium der Erdölwasser bastätigt und erklärt werden.

Die Anwesenheit von Bor in den Erdölwassern hat eine grosse praktische Bedeutung. Die Erdölwasser vieler Erdöllagerstätten haben ein grosses, in vielen Jahrzehnten sich gleich bleibendes Debit und deshalb muss man die Frage der Rentabiltät dieser neuen Borlagerstätten bei ihrer mit der Gewinnung anderer Elemente (J, Br, Ra) verbundenen Ausnutzung aufwerfen.

Diese Arbeit wurde im Lomonossow-institut der Akademie der Wissenschaften der UdSSR unter der Leitung von Prof. W. Chlopin ausgeführt.

Lomonosow-Institut der Akademie
der Wissenschafta UdSSR.
Leningrad.

Eingegangen
d. 7. VII. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] F. L. Foote. Sud. Eng. Chem. Anal. Ed., 1934, p 189. [2] Карта Г. А. Смолко. Тр. Геол. разв. упр. [3] V. M. Goldschmidt und C. Peters. Zur Geochemie des Rors. Nachr. Gesell. Wiss. Gött. Math., 1932, I und II. [4] K. Buch. Nature, 1933 May 13, 688. [5] W. Solomon Die Erdbohrung d. Heidelberger Radium-Sol-Therme, Heidelberg, 1927.

ГЕОХИМИЯ

Ю. М. ТОЛМАЧЕВ и А. Н. ФИЛИППОВ

О НАХОЖДЕНИИ Rb, Be, GA и Sr В НЕФЕЛИНАХ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 28 VI 1934)

Выяснение химического состава нефелинов как наших, так и заграничных месторождений было предметом довольно большого числа исследований (1).

Однако вопрос о нахождении в них редких элементов освещен пока довольно мало.

Для того чтобы установить главнейшие редкие элементы, могущие входить в состав нефелинов, мы остановились на четырех наиболее крупных у нас месторождениях, а именно: Хибинском, Вишневогорском, Ильменском и Мариупольском.

Полученные нами образцы нефелинов этих месторождений были довольно чисты по своему минералогическому составу. Помимо этих нефелинов были исследованы нефелин, содержавший в качестве примесей энигматит с эвдиалитом и натролит, содержавший в виде примеси нефелин.

Анализ производился спектрографическим путем. В качестве спектральных аппаратов были использованы большой кварцевый спектрограф Шмидт и Хенша и малый стеклянный спектрограф Цейсса. Источниками света служили конденсированная искра от трансформатора напряжением в 12 000 вольт и мощностью в 1.5 киловатта, а также дуга, питавшаяся постоянным током силой 6—8 ампер.

Количественные определения производились по методу спектров сравнения.

При количественном определении Rb и Cs, а также и Li эти элементы вместе с Na и K выделялись из нефелинов в виде хлористых солей. Исследование для них велись по первым дублетам главных серий. Более подробно методика описана в Д. А. Н. (2).

При определении Ga, Be и Sr было произведено отделения кремния, после чего спектры растворов нефелинов, содержавших в основной своей массе Al, Na и K, сравнивались со спектрами стандартных растворов, содержавших такие же количества Al, Na и K и известные количества Ga, Be и Sr. Результаты анализов сведены в таблице 1.

Попутно были сделаны приблизительные количественные определения Ba, причем содержание его во всех образцах оказалось несколько меньше 0.0002%.

Как видно из приведенной таблицы наиболее богатыми редкими элементами являются нефелины Вишневогорского месторождения. Они содержат 0.01 Ga, в среднем 0.01% Be и 0.04% Rb. Хибинские нефелины менее богаты и содержат в среднем 0.003% Ga, 0.005% Be и 0.03% Rb.

Таблица 1—Table 1

№ №	Месторождение The layer.	Количество в % Quantity in % Li	Rb	Cs*	Ga	Be	Sr	Примечание Notes.
1	Хибины, Юкспор Khibines, Jukspor	< 0.0002	0.03	(0.0002)—0.001	0.002	0.005	0.006	
2	Хибины, Юкспорр Khibines, Jukspor	< 0.0002	0.03	(0.0002)—0.001	0.004	0.006	0.12	
3	Хибины, Кукисвумчор Chibines, Kukisvumčorr	< 0.0002	0.03	(0.0002)—0.001	0.002	0.008	0.06	
4	Хибины, Поачвумчорр Khibines, Poačvumčorr	< 0.0002	0.02	(0.0002)—0.001	0.003	0.003	0.007	
5	Урал, Вишневые Горы Ural, Višnevy Gory	< 0.0002	0.04	(0.0002)—0.001	0 01	0.012	0.04	
6	Урал, Вишневые Горы Ural, Višnevy Gory	< 0.0002	0.04	(0.0002)—0 001	0.01	0.007	0.003	
7	Урал, Ильменские горы Ural, Ilmensky Gory	< 0.0002	0.02	(0.0002)- 0.001	0 002	0.0003	0.008	
8	УССС, Мариупольский район Ukrain, district of Mariupol	< 0.0002	0.04	(0.0002)—0.001	0.005	0.002	0.002	
9	Хибины, Юкспор Khibines, Jukspor	< 0.0002	следы traces	не обнаружен not found	0.003	0.005	0.003	Натролит с нефелином natrolite with nepheline
10	Хибины, Часначорр Khibines, Časnačorr	0.001	0.008	не обнаружен not found	0.004	0.003	0.02	Нефелин с энигматитом и эвдиалитом nepheline with enigmatite and eudialite

* Круглые скобки указывают, что количество Cs более близко подходит к другому пределу.
* Round brackets indicate that the amount of Cs is nearer to the other limit.

Если воспользоваться результатами спектрального анализа, а также данными химических анализов (1), то для нефелинов между количествами Li, Na, K, Rb и Cs а также Ga и Al получаются соотношения, представленные в таблице 2.

Таблица 2 — Table 2

	$\frac{Li}{Na}$	$\frac{Na}{K}$	$\frac{K}{Rb}$	$\frac{Rb}{Cs}$	$\frac{Ga}{Al}$
Нефелины Вишневогорские . . . . Nephelines from Višnevy Gory . . .	$< 2.10^{-7}$	2.0	125	~ 70	$6 \cdot 10^{-4}$
Нефелины хибинские . . . . . Nephelines from Chibines	$< 2.10^{-7}$	2.3	160	~ 70	$2 \cdot 10^{-4}$

В заключение приносим сердечную благодарность В. И. Крыжановскому и В. В. Щербине за любезное предоставление образцов нефелинов.

Лаборатория спектрального анализа
Государственного оптического института.
Ленинград.

Поступило
28 VI 1934.

GEOCHEMISTRY

ON THE PRESENCE OF Rb, Be, Ga and Sr IN NEPHELINES

By J. TOLMAČEV and A. FILIPPOV

(*Communicated by S. Wawilow, Member of the Academy, 28. VI. 1934*)

A sufficiently large amount of research work has been done to study the chemical nature of nephelines. Nevertheless, the question of what rare elements they may contain is still far from being settled.

To find out which of the principal rare elements, might be present in nephelines, we chose four of the biggest deposits un USSR: those of the Chibines, Višnevy Gory, Ilmensky Gory and Mariupol.

The mineralogical composition of the samples of nephelines from these deposits, obtained by us, was sufficiently pure. Besids them, we examined also a nepheline with admixtures of enigmatite and eudialyte. and a natrolithe with an admixture of nepheline.

The analysis was made spectrographically. A large quartz spectrograph of Schmidt and Haensch and a little glass one of Zeiss were used. The light-sources were: a condensed spark fed by a 12000 V 15 kw. transformer and an arc fed by a direct current of 6—8 A.

For quantitative determinations the comparison spectrum method was used.

For quantitative determinations of Rb, Cs and Li, these elements were extracted together with Na and K from the nephelines in the form of chloride salts. First doublets of the principal series were used for the analysis. A detailed description of the method may be found in one of the preceding numbers of this journal(2).

For the determination of Ga, Be and Sr, silicium was extracted and spectra of the solutions of nephelines, containing chiefly Al, Na and K were

compared with spectra of the standard solutions, containing the same amounts of Al, Na and K and known quantities of Ga, Be and Sr.

The results of the analysis are given in table 1.

Simultaneously rough quantitative estimations of Ba were made; its content in all analyzed samples was found to be 0.0002%.

Table 1 shows that the nephelines from Višnevy Gory contain the largest amounts of rare elements. Their average quantities are 0.01% Ga, 0.01% Be and 0.04% Rb. The nephelines from Chibines are not so rich, their average contents are: 0.003 Ga, 0.005% Be and 0.03% Rb.

The results of spectral analysis combined with those of chemical analysis (1) give the following ratio between the amounts of Li, Na, K, Rb and Cs and also Ga and Al (see table 2).

In conclusion we wish to express our best thanks to Mr. V. I. Kryžanowsky and Mr. V. V. Ščerbina, who have kindly placed at our disposal the samples of the nephelines.

State Optical Institute in Leningrad
The Laboratory of Spectral Analysis.

Received
28. VI. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Э. М. Бонштедт и В. В. Щербина. Минералогия Союза. Серия А, вып. 1. Нефелин. Изд. Академии Наук СССР 1933 (Указатель литературы). E. M. Bohnstedt and V. V. Ščerbina. Mineralogy of USSR, Series A, No 1. Nepheline. Edited by the Academy of Sciences of USSR, 1933. With bibliography. 2. Ю. М. Толмачев. Доклады Академии Наук, т. I, № 8, 1934, стр. 464. J. M. Tolmačev. Comptes rendus de l'Acad. d. Sci. de l'URSS, 1, fasc. 8, 1934, p. 464.

ГЕОХИМИЯ

В. Г. ХЛОПИН

К ГЕОХИМИИ ГЕЛИЯ

(*Представлено академиком В. И. Вернадским 19 V 1934*)

Целью настоящего сообщения является попытка предложить объяснение одному загадочному явлению в геохимии гелия, заключающемуся в том, что все пока без исключения крупные, имеющие промышленное значение, месторождения гелия связаны с месторождениями углеводородных газов нефтеносных районов.

Вопрос об источнике тех колоссальных запасов гелия, которые ежедневно выделяются в атмосферу, хотя бы только в районе его промышленных месторождений — около 1000 м³ в сутки для месторождения Calgary в Канаде или до 4000 м³ в сутки для месторождения Petrolia в штате Техас (1) — можно в настоящее время считать выясненным.

Для объяснения этих запасов нам нет в настоящее время необходимости прибегать к гипотезе о существовании „ископаемого гелия", попавшего к нам при формировании нашей планеты из окружавшей ее космической атмосферы, как это принимал, идя по пути Стерри Гёнта (2), Мурё (3). Напротив, того гелия, который образуется в земной коре в результате распада радиоактивных элементов, в ней содержащихся, не только вполне хватает для объяснения наблюдаемых его скоплений, но

даже скорее можно ожидать постепенного с течением времени накопления этого элемента в земной коре и в атмосфере ее окружающей.*

Если источник того гелия, который встречается в природных газах и накапливается в его месторождениях в настоящее время не вызывает сомнений и разногласий, то нам почти ничего не известно относительно тех процессов, в результате которых горные породы теряют свой гелий, равно как не ясен и самый механизм этой потери. Наиболее законченное представление, опираясь на свои экспериментальные работы над диффузией углекислоты и водорода через разные сорта глин, относительно причин и механизма выделения гелия из пород в газоносные пласты дал в последнее время Вельс (5). Он полагает, что накопление гелия происходит за счет процесса диффузии, который очень облегчается благодаря повышенной температуре, которой обладали горные породы в известные геологические эпохи и которая с его точки зрения является основной причиной выделения гелия из горных пород. Не подлежит сомнению, что

* Несогласной точки зрения придерживается Ленап (4), который считает, что природные скопления гелия не могут быть объяснены наличием в земной коре известных радиоактивных элементов и объясняет их, как результат радиоактивного распада ныне уже не существующего четвертого ряда распада, к которому принадлежит и экацезий.

Действительно, простой расчет показывает, что для объяснения таких скоплений гелия, какие мы имеем, например, в месторождении Petrolia и которые определяются примерно в $4.5 \cdot 10^7$ м³ гелия нет необходимости прибегать к каким-либо дополнительным гипотезам и они могли получиться путем потери сравнительно небольшим объемом породы части накопившегося в ней за геологические периоды гелия. Справедливость этого утверждения может быть доказана следующим простым рассуждением Среднее содержание урана и тория в горных породах по последним данным может быть принято в $7.6 \cdot 10^{-4}\%$ U и $1.64 \cdot 10^{-3}\%$ Th, т. е. на тонну породы будет приходиться $\frac{7.6 \cdot 10^{-4} \cdot 10^6}{100}$ г 7.6 г U и $\frac{164 \cdot 10^{-3} \cdot 10^6}{100} = 16.4$ г Th. Если принять удельный вес породы в среднем равным 2.6, то 1 кубометр породы будет содержать $7.6 \cdot 2.6 = 19.76$ г урана и $16.4 \cdot 2.6 = 42.6$ г тория.

Один грамм урана в равновесии со своими продуктами распада дает в год $12.0 \cdot 10^{-8}$ см³ гелия, а 1 грамм тория в тех же условиях — $2.32 \cdot 10^{-8}$ см³ гелия. Отсюда нетрудно рассчитать, что 1 кубометр горной породы со средним содержанием радиоактивных веществ, которое выше было указано, будет накапливать за 1 год $3.359 \cdot 10^{-6}$ см³ гелия. Один кубический километр такой породы за тот же срок накопит гелия в 10^9 раз больше, т. е. $3.359 \cdot 10^3$ м³, а за 100 миллионов лет еще в 10^8 раз больше, т. е. $3.359 \cdot 10^{11}$ см³ или $3.359 \cdot 10^5$ см³. Таким образом 1 кубический километр обыкновенной горной породы, имеющей геологический возраст относящийся к нижнему карбону, т. е. порядка 300 миллионов лет должен был бы содержать, в случае если все образующееся количество гелия удерживается в породе, около 1.10^6 м³ гелия. На самом деле мы знаем, хотя бы на основании сравнительного определения геологического возраста минералов по свинцовому и гелиевому методу, что это не так и что значительные количества гелия в силу разнообразных вторичных процессов, претерпеваемых этими минералами, ими теряются, причем эта потеря составляет в среднем от 50 до 60%. Потеря гелия горными породами на основании имеющегося материала значительно ниже и среднее значение ее не может быть пока выведено, но все же и горные породы теряют гелий в силу каких то процессов в заметных количествах. Если мы примем теперь, что горная порода нижне каменноугольного возраста в силу глубинного дислокационного процесса, сопровождавшегося местным разогревом и сильным изменением поверхности потеряла лишь около 15% всего содержавшегося в ней гелия, то это составит на каждый километр породы $1.5 \cdot 10^5$ м³ выделившегося гелия. Отсюда зная запас гелия в месторождении Petrolia — $4.5 \cdot 10^7$ м³ He — не трудно рассчитать какой объем горной породы должен был испытать этот дислокационный процесс для того, чтобы выделилось и скопилось в газовом пласте вышеуказанное количество гелия. Этот объем будет равен $\frac{4.5 \cdot 10^7}{1.5 \cdot 10^5} = 3.10^2$ км³, что принимая во внимание площадь месторождения, равную, например, для случая Petrolia 86 кв. милям, представляется вполне правдоподобным.

три основных предпосылки будут способствовать повышенной потере гелия горными породами и минералами: 1) повышенная температура, 2) нарушение структуры в силу вторичных химических реакций и 3) резкое увеличение поверхности. Поэтому все природные процессы, при которых можно ожидать проявления одного из этих трех факторов, будут обусловливать усиленную потерю гелия горными породами и минералами, а следовательно и способствовать при прочих благоприятных условиях образованию гелиевых месторождений. Из разнообразных природных процессов, при которых те или другие из вышеуказанных факторов выступают на первый план, наибольший интерес с точки зрения возможности образования гелиевых скоплений, повидимому, играют процессы глубоких интрузий или глубинные орогенетические процессы, не сопровождающиеся нарушением целостности вышележащей свиты осадочных отложений. При этих процессах мы можем иметь дело с местным, нередко значительным повышением температуры, например, в случае явлений сброса, и с резким нарушением и изменением поверхности, т. е. с двумя вторичными процессами, способствующими выделению из пород, содержащегося в них гелия. В самое последнее время В. Белоусовым ([6]) совершенно справедливо было обращено внимание на большую роль процессов трансгрессии в деле образования гелиевых месторождений, как приводящих к раздроблению массивных кристаллических пород, а возможно и частичному их обогащению радиоактивными веществами, и тем облегчающих последующую потерю ими гелия. Если при этом прикрывающие эти породы сверху свиты осадочных отложений, песчаников, глин и конгломератов имеют благоприятную структуру для того, чтобы служить коллектором для выделяющихся газов, то при этом могут образоваться гелиевые месторождения.

Все вышеизложенное, однако, само по себе еще совершенно не может объяснить наблюдающуюся обычно связь гелиевых месторождений с углеводородными газами нефтяных районов. До последнего времени для объяснения этой связи было высказано несколько предположений.

Часть исследователей была склонна объяснять эту связь простой случайностью — общностью коллектора; правда, в самое последнее время инженер В. П. Савченко ([7]) сделал интересную попытку физико-химически обосновать такого рода связь, исходя из предпосылки, что в условиях земной коры ниже уровня грунтовых вод, где все породы должны быть пропитаны водой из всех газов, самостоятельную газовую фазу может образовывать один метан, все же остальные газы должны на этой глубине находиться в форме водных растворов и будут попадать в газовую фазу лишь в силу явления распределения их между водой и готовой газовой фазой, т. е. метаном. Линд ([8]) и Роджерс ([9]) видят, опираясь на экспериментальные исследования первого ([10]) над химическим действием α-лучей эманации радия на метан, причину этой связи в общности происхождения углеводородов нефти и гелия. Согласно этим исследователям гелий образуется в результате распада тех самых радиоэлементов, под действием α-лучей которых шло постепенное превращение метана в сложный комплекс углеводородных газов, характеризующий природную нефть. Близкой точки зрения придерживается и Горст ф. Бандат ([11]), который видит причину этой связи в общности первичного субстрата, из которого произошла нефть и гелий. В качестве такового он принимает обогащенные радием, кремнеземом и органическими остатками иловые отложения древних морей. Панет ([12]), наконец, склонен объяснять наблюдающуюся связь гелиевых месторождений с месторождениями нефти изолирующим действием нефтяного пласта, препятствующего скопившемуся гелию диффундировать в окружающую атмосферу.

Ни одно из даваемых объяснений не представляется нам, однако, достаточно убедительным.

Наиболее серьезными из них являются объяснения, даваемые инж. В. П. Савченко и Роджерс'ом и Линд'ом и Бандат'ом, однако против первого из них можно

сделать то возражение, что основное допущение в нем делаемое, а именно, что ниже уровня грунтовых вод самостоятельную газовую фазу в земной коре может давать один метан не только не доказано, но и противоречит некоторым фактам, например, существованию природных скоплений азота под значительными давлениями. Второе объяснение является мало вероятным потому, что хотя возможность синтеза всего комплекса углеводородов, характеризующих природную нефть из простейшего углеводорода под действием радиоактивных излучений не подлежит сомнению, и такого рода реакции в земной коре несомненно имеют место, однако в природных условиях образование огромных количеств нефти этим путем в районах с нормальной радиоактивностью представить себе довольно трудно и мы имеем слишком много данных в пользу биогенного происхождения нефти. Наконец против гипотезы Бандат'а в настоящее время может быть сделано лишь то возражение, что наши сведения о содержании радиоэлементов в отложениях древних морей, богатых органическими веществами, пока крайне недостаточны и нуждаются в пополнении и проверке. Лишь по получении этого дополнительного экспериментального материала можно будет высказаться по выдвинутой гипотезе более определенно.

Эти соображения побудили меня высказать года полтора тому назад в одной, статье ([13]) предположение, что связь гелиевых месторождений с месторождениями углеводородных газов нефтеносных районов может объясняться тем обстоятельством, что потеря гелия минералами и горными породами при прочих равных условиях зависит от характера газовой фазы их окружающей или над ними находящейся и что в атмосфере углеводородов такая потеря будет значительно выше, чем в атмосфере других газов или в пустоте.

В обоснование выдвигаемой гипотезы могут быть приведены следующие соображения. Работами Панета ([14]) и его сотрудников был установлен чрезвычайно любопытный факт, что прочно адсорбированный стеклом и асбестом гелий, не извлекаемый из них ни при откачке, ни при нагреве до высокой температуры в вакууме, относительно легко может быть из них выделен путем промывания стекла и асбеста водородом. Совершенно естественно предположить, что таково же должно быть действие водорода и на природные минеральные образования. Водород в природе в свободном виде встречается, вообще говоря, очень редко и одно из немногих мест, где присутствие его, хотя бы в виде не стойкого промежуточного продукта мы ожидать можем, это именно в местах скопления углеводородных газов. Углеводородные газы, заключенные в недрах земной коры, должны давать начало образованию водорода, в силу с одной стороны длительного — в течение геологических периодов — воздействия α-лучей радиоактивных эманаций, выделяемых горными породами и радиоактивных элементов в них заключающихся, а с другой, в силу процессов своего рода крэкинга, который может протекать под контактным действием пород при относительно невысоких температурах. Наряду с водородом может облегчать выделение гелия из горных пород и минералов любая газовая фаза, химически реагирующая с минералом или породой, с нарушением их первоначальной структуры. Высказываемые здесь предположения легко могут быть проверены на опыте и первые результаты такой проверки приводятся в экспериментальной работе автора, совместно с его сотрудниками Э. К. Герлингом и Э. М. Иоффе ([15]).

Государственный радиевый институт.
Химический отдел.
Ленинград.

Поступило
19 V 1934.

GEOCHEMIE

ZUR GEOCHEMIE DES HELIUMS

Von V. CHLOPIN

(Vorgelegt von V. Vernadsky, Mitglied der Akademie, d. 19. V. 1934).

Alle bisher bekannten wirtschaftlich wichtigen Heliumvorkommen sind mit Vorkommen von Kohlenwasserstoffen der Erdölregionen verbunden. Dieser enge Zusammenhang des Heliums mit den Naturgasvorkommen bleibt noch unaufgeklärt und im nachfolgenden soll eine Erklärung dieser Erscheinung versucht werden.

Die Frage nach dem Ursprung der enormen Heliummengen, welche den Vorrat dieses Gases in der Erdkruste bilden und sich durch mächtige Heliumsausströmungen an verschiedenen Orten der Erdoberfläche kennzeichnen, kann zur Zeit als entschieden gelten.

Um die enormen Heliumvorräte der Erde zu erklären, brauchen wir zur Zeit zu keinerlei kosmogonischen Hypothesen zu greifen und nach Sterry Hunt (2) und Ch. Moureu (3) die Existenz im Erdinneren eines hypothetischen „fossilen Heliums" zu postulieren. Die Menge des infolge radioaktiven Zerfalles der in der Erdkruste vorhandenen Radio-Elemente sich bildenden Heliums genügt nicht nur zur Erklärung aller bis jetzt beobachteten Heliumvorkommen, sondern liesse sogar eine Anreicherung von Helium in der die Erde umgebenden Atmosphäre erwarten. Eine einfache Überschlagsrechnung kann uns wirklich davon überzeugen.*

* Einen abweichenden Standpunkt vertritt Lepape (4). Seiner Meinung nach werden die Heliumvorkommen durch das Helium bedingt, welches als Ergebnis des radio-aktiven Zerfalles einer vierten, zur Zeit nicht mehr vorhandenen Zerfallsreihe, gebildet wurde. Zu dieser vierten Zerfallsreihe gehört nach ihm auch das Ekacäsium.

Ein Heliumvorrat von den Ausmassen eines Vorkommens vom „Petrolia"-Typus, d. h. circa $4.5 \cdot 10^7$ m³ Helium kann, z. B., ohne Schwierigkeit durch einen teilweisen Verlust des Heliums, welches während der geologischen Zeit in einem verhältnissmässig geringen Volumen der Gesteinsmasse sich als Resultat des radioaktiven Zerfalles ansammelt, erklärt werden. Diese Behauptung kann durch folgende einfache Überlegung bekräftigt werden: der mittlere Gehalt der Gesteine an Uran und Thorium kann nach den letzten Bestimmungen von Joly und Holmes zu $7.6 \cdot 10^{-4}$ % U und $1.64 \cdot 10^{-3}$ % Th angenommen werden, was einen Gehalt von $\frac{7.6 \cdot 10^{-4} \cdot 10^6}{100}$ g = 7.6 g U und $\frac{1.64 \cdot 10^{-3} \cdot 10^6}{100}$ = 16.4 g Th in 1000 kilo Gesteinsmasse ergibt. Nimmt man die Dichte des Gesteins zu 2.6 an, so berechnen sich die Mengen des Urans und des Thoriums in einem m³ des Gesteins, entsprechend mit $7.6 \cdot 2.6 = 19.76$ g U und $16.4 \cdot 2.6 = 42.6$ g Th.

Da 1 g Uran mit allen seinen Folgeprodukten während eines Jahres $11.6 \cdot 10^{-8}$ cm³ He und 1 g Th unter denselben Bedingungen $2.43 \cdot 10^{-8}$ cm³ He erzeugt, lässt sich die Menge des Heliums, welche von 1 m³ Gestein mit einem mittleren Gehalt an Radio-Elementen in einem Jahre erzeugt wird, ohne Schwierigkeit berechnen. Diese Menge ist gleich $3.33 \cdot 10^6$ cm³ He. Geht man nun von einem m³ zu einem km³ und von einem Jahr zu 100 Millionen Jahren über, so berechnet sich die Menge des Heliums, welche unter diesen Bedingungen in einem km³ Gesteine entstehen wird, mit $3.33 \cdot 10^{-6} \cdot 10^9 \cdot 10^8 = 3.33 \cdot 10^{11}$ cm³ $= 3.33 \cdot 10^5$ m³ He.

Denken wir uns einen Km³ der Gesteinsmasse von dem geologischen Alter des unteren Carbons, d. h. ca. 3.10^8 Jahre, so müsste sie, falls kein Heliumverlust stattgefunden hätte, ungefähr 1.10^6 m³ Helium enthalten. In Wirklichkeit wissen wir aber, dass Mineralien und Gesteine infolge verschiedener Prozesse (Verwitterung u. dgl.) bedeutende Mengen Helium verlieren. Die Grösse dieses Verlustes kann nach den Resultaten der geologischen Altersbestimmung nach der Helium- und Blei-Methode für Mineralien 50—60% des gesamten Heliums geschätzt werden. Was die Gesteine anbetrifft,

Wenn man zurzeit behaupten kann, dass der gesamte Heliumvorrat der Erde zwanglos durch den radioaktiven Zerfall in der Erdkruste befindlicher Radio-Elemente erklärt werden kann, so wissen wir noch sehr wenig von den Prozessen, welche den Heliumverlust der Gesteine bedingen und über den Mechanismus dieses Verlustes. Vor einigen Jahren hat Wells (5) auf Grund seiner experimentellen Untersuchungen über die Diffusion von Kohlendioxyd aus Wasserstoff durch verschiedene Lehmsorten Betrachtungen über die Ursachen der Bildung der Heliumvorkommen entwickelt.

Das Ansammeln von Helium und die Bildung der Heliumvorkommen wird, seiner Meinung nach, durch den Prozess der Diffusion bedingt, wobei die Diffusion durch die erhöhte Temperatur, welche verschiedenen Teilen der Erdkruste während gewisser geologischer Perioden eigen war, sehr erleichtert wurde. Folgende drei Faktoren werden zweifellos einen gesteigerten Heliumverlust der Gesteine und Mineralien bedingen: 1) erhöhte Temperatur, 2) sekundäre chemische Vorgänge, welche Strukturänderungen der Mineralien und Gesteinsmassen hervorrufen und 3) bedeutende Oberflächenvergrösserung. Alle Naturprozesse, bei denen einer von den oben erwähnten Faktoren mitwirkt, werden gesteigerte Abgabe von Helium bedingen und bei Einhalten von sonst günstigen Bedingungen zur Bildung von Heliumvorkommen beitragen. Von solchen Naturprozessen scheinen tiefe Intrusionsprozesse und tiefe orogenetische Prozesse, welche die oberflächlichen Schichten der Sedimentgesteine unverletzt lassen, für die Bildung der Heliumvorkommen von besonderer Bedeutung zu sein. Bei diesen geologischen Prozessen haben wir mit erhöhter Temperatur und mit bedeutender Oberflächenvergrösserung, d. h. mit zwei Faktoren zu tun, welche das Entweichen des Heliums aus den Gesteinen begünstigen. Vor kurzem hat W. Beloussov (6) mit Recht noch die Bedeutung der Prozesse der Transgression für die Bildung der Heliumvorkommen hervorgehoben, da solche Prozesse ein Zermahlen der kristallinen Gesteinsmassen und vielleicht auch deren Anreicherung an radioaktiven Mineralien herbeiführen. Haben die solche kristalline Gesteine überdeckenden Schichten von Sedimentgesteinen — Sandsteine, Lehme und Konglomerate — eine für Ansammlung von Gasen günstige Struktur, so können dabei Heliumvorkommen entstehen.

Alles obige erklärt aber noch nicht, warum die Heliumvorkommen gewöhnlich mit den Vorkommen der Naturgase der Erdölregionen so eng verbunden sind. Um diesen Zusammenhang klarzulegen wurde eine Reihe von Hypothesen vorgebracht.

Manche Forscher führen ihn auf den blossen Tatbestand eines zufälligen gemeinsamen Kollektors zurück. Vor kurzem hat Ing. Sawčenko (7) allerdings einen interessanten Versuch gemacht, diesen Zusammenhang physikalisch-chemisch zu begründen, indem er annahm, dass von einer gewissen Tiefe an in der Erdkruste alle Gase ausser

so ist dieser Verlust entschieden viel kleiner, als im Falle der Mineralien, und kann nicht zahlenmässig geschätzt werden, immerhin verlieren bei manchen Prozessen auch Gesteine einen gewissen Teil ihres Heliums. Denken wir uns nun, dass eine Gesteinsmasse von dem Alter des unteren Carbons infolge sekundärer Prozesse ca 15% des in ihr enthaltenden Heliums verloren hat, so macht das pro km³ der Gesteinsmasse $1.5 \cdot 10^5$ m³ Helium aus. Daraus lässt sich ohne Schwierigkeit berechnen, wie gross die Gesteinsmasse sein musste, damit die kraft eines solchen sekundären Prozesses entweichende Heliummenge den ganzen Heliumvorrat eines Vorkommens von der Grösse des „Petrolia", d. h. ca. $4.5 \cdot 10^7$ m³ ausmachen könnte. Dazu ist eine Gesteinsmasse von $\frac{4.5 \cdot 10^7}{1.5 \cdot 10^{-5}} =$ $= 3.10^2$ km³ nötig. Zieht man die Oberfläche des „Petrolia"-Vorkommens von ca 86 Qu-Meilen in betracht, so dürfte wohl die oben berechnete Gesteinsmasse nicht allzu gross erscheinen.

Methan nur in Form ihrer Wasserlösungen vorkommen, und in die Gasphase nur durch den Prozess von Verteilung zwischen Wasser und einer fertigen Gasphase, d. h. Methan gelangen. Lind ([8], [10]) und Rogers ([9]) sehen die Ursache des Zusammenhanges im gemeinsamen Ursprung des Heliums und der Naturgase der Erdölregionen. Nach ihnen soll das Helium denselben radioaktiven Substanzen entstammen, deren α-Strahlenwirkung die allmähliche Bildung des Erdöls und der Erdölgase aus Methan verursachte. Einen ähnlichen Standpunkt vertritt auch Horst von Bandat ([11]) der diesen Zusammenhang durch eine angebliche gemeinsame Ausgangssubstanz erklärt, aus welcher beides, Erdöl und Helium entstanden seien. Als solche nimmt er die Radium-angereicherten, Kieselsäure und organische Substanzen enthaltenden Meeressedimente an. F. Paneth ([12]) endlich meint, dass das gleichzeitige Auftreten von Helium und Erdgas die Vermutung nahe legt, die Petroleumlager hätten eine Sperrschicht gegen das Entweichen von Helium gebildet.

Keine von den angeführten Erklärungen scheint uns jedoch stichhaltig und einigermassen überzeugend zu sein.

Die von Savčenko vermutete Abwesenheit in der Erdkruste von einer gewissen Tiefe an jeglicher Gasphasen ausser Methan ist nicht genügend begründet und widerspricht sogar bestimmten Tatsachen, vor allem dem Vorkommen von Stickstoffgasen unter bedeutendem Druck, wie es in Nordamerika feststeht. Die chemische Wirkung der α-Strahlen auf Methan, welche Lind und Rogers für die Bildung des Petroleums verantwortlich machen wollen, spielt in der Geochemie ohne Zweifel eine bedeutende Rolle, doch kann sie kaum die Bildung der enormen Mengen von Petroleum hervorrufen. Letztere scheinen eine biochemische Herkunft zu haben.

Was endlich die Annahme von Horst von Bandat anbetrift, so kann zur Zeit aus Mangel an experimentellem Material kein Urteil darüber geäussert werden.

Alles obenerwähnte veranlasste uns vor ungefähr zwei Jahren die Hypothese auszusprechen ([13]), dass der enge Zusammenhang zwischen Helium und Erdgasen der Petroleumregionen dadurch bedingt wird, dass die Abgabe des Heliums durch Mineralien und Gesteine von der chemischen Zusammensetzung der diese letzteren umgebenden Gasphase, abhängt und dass diese Abgabe in Gegenwart von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen bedeutend leichter und schneller erfolgt. Diese Vermutung stützt sich auf die Versuche von Paneth ([14]) und seinen Mitarbeitern, welche in überzeugender Weise dartaten, dass die letzten Spuren an der Glas- oder Asbestoberfläche adsorbierten Heliums leicht durch Ausspülen mit Wasserstoff entfernt werden können. Diese Tatsache legt die Vermutung nahe, dass der Wasserstoff eine ähnliche Wirkung auch auf Mineralien und Gesteine ausüben könnte. Nun kommt aber der freie Wasserstoff in der Natur sehr selten vor und es sind gerade die Vorkommen von Kohlenwasserstoffen, in denen wir das Auftreten des Wasserstoffs wenigstens als eines Zwischenprodukts erwarten könnten. Die Bildung des Wasserstoffs aus Kohlenwasserstoffen kann entweder durch die während geologischer Zeiten andauernden Einwirkungen von α-Strahlen der Radio-Elemente aus den umgebenden Gesteinsmassen oder durch die Kontaktspaltung der Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Gesteinen bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen bedingt werden. Selbstverständlich wird ausser Wasserstoff eine beliebige Gasphase, welche auf die Mineralien oder Gesteine chemisch einwirkt und dabei eine Strukturänderung hervorruft, denselben Einfluss ausüben. Die in dieser Abhandlung ausgesprochenen Vermutungen können experimentell nachgeprüft werden, und die ersten Resultate einer solchen Nachprüfung wurden in der Abhandlung von V. Chlopin, E. Herling und E. Ioffé mitgeteilt ([15]).

Institut für Radiumforschung.
Chemische Abteilung.
Leningrad.

Eingegangen
d. 19. V 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] A. Holmes. Bull. Nation. Research Council, No 80, 396 (1931). [2] Sterry Hunt. Amer. Journ. Sci., 3d. ser., 19, 349 (1880). [3] Ch. Moureu. Journ. de Chim. phys., XI, 63 (1913). — Ch. Moureu et Lepape. Annales des Mines, II/V, 339 (1914) — Ch. Moureu. Jour. Chem. Soc. (Lond.), 123, 1905 (1923). [4] A. Lepape. Rapport présenté au XIV congèrs international d'hydrologie, de climatologie et de géologie médicales de Toulouse, 1933. [5] R. C. Wells. J. Wash. Acad. Sci., 19, 321 (1929). [6] В. Белоусов. Проблемы советской геологии, т. III, № 8, стр. 81, 1933. [7] В. П. Савченко. Сборники „Природные газы", №№ 8—9 (в печати). [8] S. C. Lind. Nature, 1930. [9] M. N. Rodgers. New Zealand J. Sci. Tech., 9, 389 (1930). [10] S. C. Lind and Bordwell. Jour. Amer. Chem. Soc., 48, 1556, 1575, 2335 (1926); Science, 62, 442, 593 (1925). [11] Horst v. Bandat. Allg. Österreich. Chem. u. Techn. Ztg., 47, Internat. Z. f. Bortechnik u. s. w. 37, 17, 1929. [12] F. Paneth u. K. Peters. Z. f. anorg. u. allg. Chem., 175, 398 (1928). — S. C. Lind. Proc. Nat. Acad. Washington, 11, 772 (1925). [13] В. Хлопин. Вводная статья к библиографии по гелию. Гелиогазразведка, 1932 г. (рукопись). [14] F. Paneth u. K. Peters. Z. f. phys. Chem., III, Ab. B. Bd. I, 253 (1928). [15] Хлопин, Е. Херлинг и Е. Иоффе, ДАН, т. III, № 2. V. Chlopine, E. Herling und E. Ioffe. C. R. Acad. d. Sci. de l'URSS, v. III, № 2.

ГЕОХИМИЯ

Н. Н. ГОРНОСТАЕВ

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ДИАГРАММА СОВЕТСКОГО РУДНИКА СЕВЕРОЕНИСЕЙСКОЙ ТАЙГИ

(Представлено академиком А. А. Борисяком 10 V 1934)

В 1932 г. мне пришлось, по приглашению б. треста „Востсибзолото" совершить поездку по золоторудным месторождениям Енисейского кряжа с целью выяснения их генезиса и определения промышленных перспектив. Наибольшее внимание было уделено крупнейшему из работающихся в Енисейской Тайге — Советскому руднику. При его изучении удалось установить крайнюю сложность жильного выполнения, на первый взгляд казавшегося весьма простым и однообразным.

Действительно, месторождение Советского рудника принадлежит к классическому типу так называемых „мезотермальных" золоторудных месторождений, отличаясь, между прочим, седловидными формами жил. По величине отдельных жильных тел оно представляет нечто среднее между месторождениями Бендиго и Новой Шотландии. Но небольшие жильные тела тесно собираются вместе в почти непрерывные жильные пояса, достигающие значительных размеров.

Вмещающими месторождение породами являются темносерые, почти черные, алеврито-пелитовые сланцы, несколько филлитизированные, относящиеся к удерейской свите протозойских отложений Енисейского кряжа. Собранные в ряд довольно крупных и сравнительно открытых складок, они причудливо изогнуты еще мелкоплойчатыми складочками высших порядков. С последними фазами складчатости, но еще до рассланцовки, в основание Удерейских пород внедряется гранитная интрузия, вызвавшая филлитизацию, а ближе к контактам — превращение их в биотито-гранатовые сланцы и в различные роговики. Ближайший видимый выход интрузии находится километрах в 15 к юго-западу от Советского рудника, а слабый метаморфизм удостоверяет, что и по вертикали вниз интрузивные тела находятся в достаточном удалении.

Перекристаллизация сланцев началась еще до рассланцевания, равно как до него же началось и формирование жильных тел. Но оканчивались

Тектоно-Геохимическая диаграмма Советского рудника в Северо-Енисейской тайге

Фазы кристаллизации по А. Е. Ферсману	Геохимическая характеристика										Тектонические фазы		
	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K	L		
	Гранитная интрузия Обособление пегматитовой и пневматолитово-гидротермолитовой ветвей развития							Лампрофиры Кварцевые порфиры Долеритовые диабазы Кварцевые диабазы Диабазовые порфириты Кварцевые порфиры Альбитофиры Кварцевые альбитофиры Кварцевые порфиры Кварцевые порфиры Кварцевые альбитофиры Альбитофиры Кварцевые порфиры Диабазовые порфириты Долеритовые диабазы Кварцевые диабазы Лампрофиры				1 Расширение	
												Сжатие	
												Растяжение	
												Растяжение	
												Растяжение

оба процесса уже после рассланцовки, причем, по крайней мере, жилообразование продолжалось настолько долго, что рассматриваемый участок литосферы успел за это время испытать еще несколько повторных нажимов тангенциального давления, все слабеющего со временем и, наконец, вовсе прекратившегося. При этом получается впечатление, что по крайней мере первые, наиболее напряженные нажимы стресса в значительной степени или вовсе могли прекращать прохождение вверх пневматолитовых, а затем гидротермолитовых растворов, исходящих из интрузии.

Главная масса жильного тела представлена плотным молочно-белым кварцем, так характерным для большинства золоторудных месторождений данного типа. Количество сульфидов очень невелико, они просты по составу, образуя также весьма характерную ассоциацию.

Тем не менее ближайшее изучение позволило выделить ясную и четкую последовательность ряда генераций, как кварца, так и рудных минералов. Наибольшую ясность внесла взаимная увязка данных морфологического и структурного анализа отдельных генераций в связи с анализом тектонической жизни месторождения. Результаты оказываются несколько неожиданными и вместе многообещающими. Для ясности они сгруппированы в прилагаемой при сем геохимическо-тектонической диаграмме. Последняя составлена по принципу, предложенному А. Е. Ферсманом для пегматитов, но естественно распространяемому, как это думает и сам А. Е. Ферсман, и на пневматолитово-гидротермолитовую ветвь саморазвития магмы. Новым в построении таблицы является еще использование тектонического момента.

Полное исследование, изложенное в подобной монографии, подготовленной для печати [1], позволяет, кроме того, придти к следующим выводам:

1. Формирование не только месторождения, но и каждой отдельной генерации продолжалось долгое время.

2. Большинство генераций как жильных, так и рудных минералов образовывалось метасоматическим путем, при замещении предыдущих поколений последующими. Механизм такого рода явлений особо интересен, когда обе генерации — замещаемая и замещающая — относятся к одному и тому же минеральному виду (кварцу).

3. Рост всех кристаллических веществ, за исключением, может быть, последней генерации халцедоновидного кварца, осуществлялся за счет выпадения вещества из молекулярных, а не коллоидальных растворов.

4. Как видно из геохимической диаграммы, формирование месторождения растягивается на весьма значительный интервал температур, причем к крайним из них как раз и приурочиваются наиболее важные моменты — главная масса кварцевого выполнения жил кристаллизовалась еще в пневматолитовую фазу и относится, таким образом, к пневматолитам, тогда как золото откладывалось из наиболее холодных гидротерм.

5. Таким образом, месторождение Советского рудника не является ни чисто гидротермальным (и тем более „мезотермальным“), ни пневматолитовым, но принадлежит к „переходному“ типу II/III Г. Шнейдерхёна.

6. Более точно систематическое положение месторождения может быть определено следующим образом: месторождение Советского рудника является эманационным,* пневматолитово-гидротермальным, лежащим в эмбатолитовом регионе, апомагматическим, относящимся к фации средних глубин, к золото-медно-железно-мышьяковой формации, группе золото-кварцевых и подгруппе седловидных жил.

* В широком смысле слова, включая сюда и гидротермальные.

7. Анализ литературных данных позволяет думать, что золото, являющееся в соответствующих месторождениях всегда почти последним из рудных минералов — позже галенита — и ранее только сульфидов сурьмы и ртути, вообще является низко температурным гидротермальным минералом. В геохимической схеме Эммонса следует, вероятно, вовсе уничтожить зону 11 — высокотемпературного золота — и перенести последнее на его надлежащее место — в зону 4-ю, после свинца и серебра и перед сурьмою и ртутью.*

8. Уже первые шаги по применению еще вырабатываемой методики распознавания разных генераций кварца в золоторудных месторождениях различных типов показывают, во-первых, большую плодотворность методики, а во-вторых — исключительное разнообразие проявлений жильного кварца, дающего то более длинные, то более короткие ряды генераций и притом часто несколько отличные и по общему характеру. Вместе с тем все это разнообразие показывает ясную и тесно связанную с общими геологическими условиями закономерность. Интересно сохранение некоторого параллелизма с генерациями пегматитового кварца, установленными А. Е. Ферсманом.

9. Вместе с тем намечаемое геохимическое положение золота хорошо объясняет многие, на первый взгляд, противоречивые черты ряда золоторудных месторождений.

10. Только что еще начинаемое нами изучение форм и закономерностей проявления жильного кварца обещает дать интересные и значительные результаты в применении и не только к золотым месторождениям.

Томск.

Поступило
10 V 1934.

GEOCHEMISTRY

GEOCHEMISTRY AND TECTONICS OF THE GOLD QUARTZ VEINS OF THE SOVIET MINE IN THE NORTH YENISSEISKY TAIGA

By N. GORNOSTAJEU

(*Communicated by A. Borissiak, Member of the Academy, 10. V. 1934*)

In 1932 the author was invited by the former Siberian Gold Mining Trust to visit the gold deposits opened by the mines and prospects in the Yenisseisky Taiga for the purpose of studying their genesis and industrial possibilities. The greatest attention was given to the study of the largest of the working mines in the Yenisseisky Range — the Soviet Mine. In studying it the author established the extreme complexity of the vein filling, which appeared at first sight very simple and monotonous.

In fact the gold quartz veins of the Soviet Mine belong to the classic type of the so called 'mesothermal' veins, being distinguished by their saddle-like forms. The individual veins are of an average size as sompared with the magnitudes of the veins of Bendigo or Nova Scotia. But the small vein bodies are sometimes tightly joined, forming nearly continuous lodes of great dimensions.

Vein-forming rocks are: dark grey, nearly black silt-pelitic schists, somewhat phyllitized, which belong to the Udereisky stage of the Prote-

* Вспомним, что весьма типичное месторождение Советского рудника по обычной схеме попадает в 11-ю зону Эммонса (2).

rozoic formation of the Yenisseisky Range. These rocks, folded in the broad and comparatively open folds of the first order, are highly contorted and crenulated into folds of the higher orders. After the main phase of the folding but prior to the foliation of rocks by the schistosity, there was been embedded into the base of the Udereisky stage a granite intrusion which produced phillitization and near the contacts converted the argillites to the garnetiferous biotitic schists and various hornfelses. The nearest visible outcrop of the intrusion is situated at a distance of ca 15 km SW from the Soviet Mine. The feeble metamorphism at this place proves the great vertical depth of the location of the plutonic masses under the Mine.

Recristallization of the argillites as well as the formation of vein bodies began before the foliation. But both processes were finished after the formation of the schistosity and the vein deposition continued so long a time at least as to permit our part of lithosphere to pass through some successive phases of tangential pressure which weakened gradually with the course of time and at length completely ceased. It seems that at least the first and most intensive paroxysms of stress might have stopped in a great measure or wholly the upward permeating of the pneumatolitic and further of the hydrothermolitic solutions issued from the intrusion.

The main mass of the vein bodies is composed by the massive and compact milky-white quartz so characteristic for the majority of the gold quartz veins of this type. The amount of sulphides is small, they are simple in composition, forming a very typical association.

But a more attentive study has permitted to distinguish a very clear and distinct sequence of generations of the quartz as well as of the ore minerals. The greatest clearness was given by the linking of the morphological and textural study of the distinct generations with the analysis of the tectonics of the deposit. The results are somewhat surprising as well as promising. They are summarized in the geochemical diagram constructed after the principle proposed by A. Fersmann for the pegmatites but naturally extending to the pneumatolithic-hydrothermalitic branch of the self-development of magma. A somewhat new feature in the construction of the table is the connexion of the tectonic relations.

The results of a detailed investigation as stated in a complete monograph [1] allow us to come to the following conclusions:

1. The formation not only of the deposit but also of each individual mineral generation continued for a long time.

2. The majority of the vein minerals and ores was deposited in the metasomatic way with the replacement of the minerals by the succeeding ones. The mechanism of the replacement is most remarkable when both generations — replaced and replacing — belong to the same mineral species (quartz).

3. The growth of all crystalline substances, possibly with the exception of the last generation of the chalcedony-like quartz, was effected through the precipitation of the substance not from colloidal, but from the molecular solutions.

4. As may be seen from the geochemical diagram, the formation of the ore deposit stretches over a very large interval of temperatures, and the main moments of the formation of the deposit correspond to both extremities of the whole range: the bulk of the quartz filling of the vein bodies had crystallized already at the pneumatolitic phase and belongs therefore to the pneumatoliths, while gold was deposited from the coldest hydrotherms.

Geochemistry and Tectonics of the Gold Quartz Veins of the Soviet Mine in the North Yenisseisky Taiga

| Tectonic phases | Geochemistry | | |

5. Thus the deposit of the Soviet Mine is neither purely hydrothermal (and the less so 'mesothermal') nor pneumatolitic, but belongs to the type II/III of transitional ore deposits in the sense of H. Schneiderhöhn.

6. With greater precision the systematic position of the ore deposit may be expressed as follows: the deposit of the Soviet Mine is emanative,* pneumatolito-hydrothermal, lying in the embatholithic region, apomagmatic, belonging to the facies of the mean depths of the lithosphere, to the formation of the gold-copper-iron-arsenic veins, to the group of the gold quartz veins, and to the subgroup of saddlereefs.

7. The analysis of the literary data leads to the following conclusions. Gold, which in the quartz veins of this type is always nearly the last ore mineral and falls out after the galena and before only the sulphides of antimony and quicksilver, is generally a low temperature hydrothermal mineral. In the geochemical scheme of W. Emmons one must probably exclude completely the zone 11th of the high temperature gold and transfer it to its proper place — only to the 4th, zone after lead and silver and before antimony and quicksilver.**

8. Already the first steps of the application of the still developing method to the distinction of the various generations of quartz in gold quartz veins of different types demonstrate, in the first place, the great usefulness of the method itself. They demonstrate also the extraordinary diversity of the varieties of vein quartz, which gives sometimes longer, sometimes shorter series of generations, often somewhat differing in the general character of each series. At the same time all this diversity shows a regularity closely connected with the general geological conditions. It is of interest that there always remains some parallelism with A. Fersmann's series of pegmatitic quartz generations.

9. The proposed geochemical position of gold explains very well several at first glance contradictory features of a number of gold quartz veins.

10. The just beginning study of the morphology of the vein quartz and of the regularity of its diverse varieties promises to give interesting and important results in the general theory of ore deposits.

Tomsk.

Received
10. V. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Н. Н. Горностаев. Золоторудное месторождение Советского рудника в Североенисейской тайге. Иркутск, 1934 (печатается). N. Gornostajev. The gold Quartz Veins of the Soviet Mine in the North Yenisseisky Taiga (russian with an English summary). Irkutsk, 1934 (in press). [2] Эммонс. Изменение первичного оруднения с глубиной. Москва, 1933. W. Emmons. Trans. Am. Inst. Min. Met. & Eng., № 1319, 1924.

---

* In a broad sence including also hydrothermal deposits.

** It may be remembered that the very typical goldquartz veins of the Soviet Mine following the common scheme are situated in the 11th W. Emmons' zone ([2]).

П. И. ЖИВАГО, Б. Д. МОРОЗОВ и А. Ф. ИВАНИЦКАЯ

О ВЛИЯНИИ ГИПОТОНИИ НА ДЕЛЕНИЕ КЛЕТОК В КУЛЬТУРАХ ТКАНЕЙ ЭМБРИОНАЛЬНОГО СЕРДЦА

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 25 V 1934*)

Работа поставлена на материале эмбрионального сердца человека, ткани которого культивировались в контроле на плазме кролика с прибавлением экстракта из эморионов человека. Эта питательная смесь разбавлялась в экспериментальных сериях бидестиллированной водой в различных отношениях, чем и создавалась гипотония среды. Испытаны были следующие разведения: 3 части питательной среды: 1 часть бидестиллированной воды, 2:1, 1:1, 1:1.5 и 1:2. Ткань сердца (фиброциты) человеческого эмбриона способна длительно выносить в культурах значительные разведения. Пролиферация и рост тканей при более слабых разведениях (3:1, 2:1) довольно значительно увеличены по сравнению с нормой; при сильном разведении (1:1.5) рост в той или иной степени тормозится или выражен крайне слабо, вплоть до полной остановки (1:2).

В гипотонической среде наблюдается увеличение размеров клеток и ядер. В качестве размеров ядра принималась его условная площадь, получаемая перемножением двух его диаметров. М измеренных таким образом ядер в нормальной культуре = 43, при разведении 2:1 она = 89, при 1:1 = 62 и при 1:1.5 = 56; таким образом при сильных разведениях набухание ядер выражено менее резко, чем при слабых. В цитоплазме при сильных разведениях замечается незначительное увеличение зернистости и слабая вакуолизация, охватывающая далеко не все клетки данной культуры.

При разведении 1:1.5 наблюдается усложнение ветвления отростков мезенхиматозных элементов, особенно хорошо заметное, конечно, в краевой зоне роста. При указанном разведении пролиферировавшие клетки располагаются на относительно больших расстояниях друг от друга, образуя более рыхлую, чем в норме, зону роста. Этот характер роста сохраняется в течение всего срока культивирования ткани в разведенной среде (напр. 4—6 пассажей); сохраняется он и в том случае, если после 6—8 дневного культивирования (2 пассажа) в гипотонической среде перенести культуру в среду нормальную и культивировать ее здесь в течение 2—3 пассажей. Если же поставить соответствующий опыт с культурой, которая росла в гипотонической среде всего лишь 2—4 дня, то в нормальной среде восстанавливается обычный характер расположения клеток.

При значительных разведениях (1:1.5) наблюдается иногда повышенный клазмоцитоз, при чем от клеток отрываются многочисленные округлые или грушевидные участки.

В гипотонических клультурах часто наблюдались случаи отставания плазмотомии от кариотомии, причем свойственный фиброцитам сердца тип дробления переходил в тип образования диастемы. Такое неразъединение разделившихся клеток неоднократно устанавливалось и при длительном витальном наблюдении соответствующих культур.

Общее количество поставленных культур достигло 640.

Хромосомы и хромосомный комплекс подвергается в гипотонических культурах значительным и весьма типичным изменениям. Хромосомы

в профазах и метафазах сначала несколько удлиняются. Далее следует постепенное укорочение метафазических хромосом, сопровождающееся сближением всех компонентов комплекса и образованием пар гомологов. Фигуры эти чрезвычайно напоминают получаемые под действием наркотических веществ и наблюдаемые в некоторых патологических процессах; тщательный кариологический анализ обнаруживает разительное сходство с метафазой редукционного деления в сперматогенезе человека: в гаплоидном 24 или близком к такому числу пар можно легко различить все компоненты, особенно хорошо знакомые одному из авторов по недавней работе (Живаго и Андрес) 1932, Биологич. журнал вып. 1—2 и Zeitschr. f. Zellf. и mikr. Anat., B. 16 (1932). Укорочение может зайти здесь и далее, чем оно нормально имеет место в конце конъюгационной фазы и метафазы могут принять форму плотного комка, в котором различение отдельных компонентов делается невозможным. Обычно задержек в ходе митоза не наблюдается, по многочисленным прижизненным наблюдениям он завершается при 37°—38° С. в 30—40 м.*

Внешнее сходство метафазы с метафазой редукционного деления может, повидимому, привести и к сходным с последними результатам — появление в гипотонических культурах значительных количеств фигур гаплоидных и близких к ним по числу компонентов (встречаемых в известном количестве и в контроле) убедительно говорит, думается нам, в пользу нашего материала. Но выпадение расщепления и редукция не являются здесь неизбежным следствием конъюгации — расщепление все же может совершаться и редукционное деление уступает тогда место эквационному, как то наблюдается и при извращении обычной для данного объекта последовательности характера делений созревания.** При длительном культивировании в сильно разведенной среде наблюдаются значительные количества двуядерных клеток; часто имеют место и слияния ядер, могущие как компенсировать возникшую здесь же гаплоидность, так и вести к возникновению гигантских, несомненно полиплоидных клеток. Наличие их, наряду с гаплоидными и нормальными, создает при длительном культивировании в гипотонической среде значительный полиморфизм ядер в смысле их размеров.

Описанные выше изменения хромосом оказываются вполне обратимыми — при переносе в нормальную среду они проделывают цикл в обратном порядке — постепенно удлиняясь и затем снова несколько укорачиваясь до нормы.

Вышеописанное позволяет, думается нам, сделать следующие допущения:

1) Культивирование в разбавленной бидестиллированной водой среде ведет к обогащению цито- и кариоплазмы водой, наиболее естественным следствием чего может явиться понижение их вязкости.

2) В основе конъюгации и редукции в гаметогенезе и постулируемой рядом генетических работ соматической редукции лежат наступающие в соответственный момент изменения обмена, вызывающие понижение вязкости и облегчающие тем встречу взаимно протягивающихся гомологов.***

* Сказанное относится к митозам, метафаза которых сходна с редукционной. Чем заканчивается деление при более глубоких изменениях — установить витальным наблюдением нам не удалось.

** Весьма часто редукция сопровождается здесь, повидимому, „нерасхождением" (non-disjunction) по ряду хромосом, в результате чего получаются гипергаплоидные и гипогаплоидные комплексы; клетки с последними, вероятно, быстро гибнут.

*** Изменения их поверхностного слой (склеивание в тетрадах) также легче согласуется с представлениями о понижении вязкости.

3) Понижение вязкости должно быть поставлено также в связь с изменением типа плазмотомии, выпадением ее и слитием ядер.

4) Перенесение конъюгации в гипотонических культурах из кариоплазмы в цитоплазму говорит быть может о том, что адекватные ей изменения физико-химических свойств среды, имеют место именно здесь, между тем как изменения кариоплазмы для нее в условиях нашего эксперимента недостаточны.

Медико-биологический институт.
Цитологическое отделение.
Москва.

Поступило
25 V 1934.

BIOLOGIE

ÜBER DIE EINWIRKUNG DER HYPOTONIE AUF DIE ZELLTEILUNG IN DEN GEWEBEKULTUREN DES EMRRYONALEN HERZENS

Von P. ŽIVAGO, B. MOROSOV und A. IVANICKAJA

(*Vorgelegt von A. Richter, Mitglied der Akademie, d. 25. V. 1934*)

Zusammenfassung

1) Die Gewebe des embryonalen Menschenherzens vertragen bei Züchtung in Gewebekulturen ein bedeutendes Verdünnen des Nährmediums mit bidestilliertem Wasser.

2. Die Proliferation der Gewebe ist bei schwächerem Verdünnen des Mediums (3:1, 2:1) im Vergleich mit der normalen bedeutend gesteigert; bei starkem Verdünnen (1:1.5) wird der Wachstum in dem oder anderem Grade gehemmt oder gänzlich eingestellt (1:2). Im hypotonischen Medium wird auch Vergrösserung der Kerndimensionen beobachtet, die bei 2:1 bedeutender, als bei anderen Konzentrationen ist (M, der Flächeninhalt der Kerne, beträgt für Normalkultur 43, bei 2:1 ist M = 89, bei 1:1 M = 60 und bei 1:1.5 M = 56).

3. Bei stärkerem Verdünnen des Mediums lagern sich in den Gewebekulturen die Zellen weniger dicht als bei normaler Konzentration; eine gewisse Verwickelung der Verzweigung der Zellenfortsätze und eine schwache Vakuolisation des Zytoplasma können hier auch stattfinden. Denselben Wachstumscharakter bewahren die Kulturen auch nach Überführung ins normale Medium, falls sie vorher im hypotonischen Medium schon längere Zeit gezüchtet wurden. Es werden im hypotonischen Medium zuweilen auch eine verstärkte Klasmozytose und ein verspätetes Eintreten der Plasmotomie beobachtet; der für die Fibrozyten übliche Furchungstypus kann hier durch Diastembildung ersetzt werden.

4. Der Mitosengang und die Chromosomen sind im hypotonischen Medium einer Reihe von Veränderungen unterworfen. Die Chromosomen in den Prophasen und Metaphasen werden zuerst etwas länger, um sich später stark zu verkürzen und zu verdicken. In den Metaphasen findet häufig Paarung der verkürzen Chromosomen statt, was unsere Figuren auffallend mit der Reduktionsteilungsmetaphase und mit den bekannten Figuren, die bei der Einwirkung der Narkotika erzielt werden, ähnlich macht. Es kann hier, nach dem häufigen Auftreten von Figuren, deren

Komponentenzahl derjenigem der Haploiden nahekommt, zu urteilen, eine wahre Konjugation und Reduktion, die aber durchaus keinen obligatorischen Charakter trägt, stattfinden. Die längeren und stärkeren Einwirkungen können zur einer dichten Anhäufung und Verklebung aller Chromosomen führen. Für mässigen Veränderungsgrad, bei dem die Mitosen an die Reduktionsteilungen erinnern, werden bei Vitalbeobachtungen keine Besonderheiten in der Dauer der Mitosen bemerkt: sie verlaufen bei 37°—38° C während 30—40 Minuten.

5. Die beschriebenen Veränderungen der Chromosomen sind durchaus reversibel und nach Übertragen ins normale Medium werden sie von denselben genau in der entgegengesetzten Richtung durchgemaeht.

6. Bei längerer Züchtung im hypotonischen Medium finden reichliche Zell- und Kernverschmelzungen statt, was (mit der nicht seltenen Ausschaltung der Plasmotomie) zur Entstehung von zweikernigen und polyploiden Riesenzellen führt. Alle hier geschilderten Vorgänge haben eine stark ausgeprägte Mannigfaltigkeit der Kerndimensionen, die in unseren Kulturen oft zu beobachten war, zur Folge.

7. Wir erlauben uns. den Gedanken auszusprechen, dass die Hypotonie des Mediums in unseren Experimenten mit einen Viskositätsabnahme des Zytoplasma und (in geringerem Grade) auch des Karyoplasma verbunden war und dass die beschriebenen Abweichungen vom normalen Verlauf der Zellteilung gerade von diesem wichtigen Momente verursacht werden; bei der Gametogenese können vielleicht der Konjugation und Reduktion Veränderungen des Stoffwechsels zu Grunde liegen, die im betreffenden Stadium zu Wasseraufnahme und Viskositätsverminderung führen; die Kernverschmelzung (auch bei der Verschmelzung der Vorkerne) kann ebenso mit demselben Momente in kausaler Verbindung stehen.

Medizinisch-Biologisches Institut.
Zytologische Abteilung.
Moskau.

Eingegangen
d. 25. V. 1934.

БИОХИМИЯ

А. Ю. ХАРПТ и Н. В. ХАУСТОВ

ФЛАВИНЫ И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ЖИВОТНЫХ ТКАНЯХ

(*Представлено академиком А. Н. Бахом 23 VI 1934*)

Ряд сообщений, сделанных за последние два года Варбургом и Христианом (1) показали, что наряду с оксидативным железо содержащим ферментом геминовой природы, существует во всех живых клетках и второй «желтый» дыхательный фермент, являющийся одновременно и переносчиком кислорода (при аэробном окислении) и переносчиком водорода — дегидразой (при анаэробном дыхании). Общая схема действия данного фермента по указаниям автора выражается:

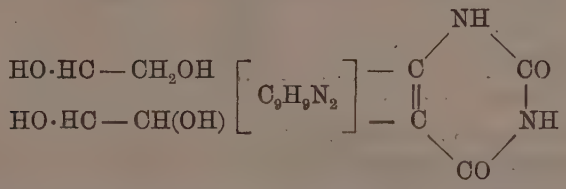
1) Лейко-фермент + кислород = желтый фермент + H_2O_2 (в кислороде).

2) Лейко-фермент + метиленблау = желтый фермент + лейко-метиленблау (в анаэробных условиях).

Лишенный своего коллоидального носителя, желтый дыхательный фермент своей активной группой тождествен пигментуфлавину, в те же годы

открытому и описанному R. Kuhn'ом, Wagner-Jauregg'ом и P. Györgу [2] и одновременно с ними Ph. Ellinger'ом и Koshara [3]. Характерным для флавинов является их растворимость в пиридине, метиловом спирте и воде. Благодаря последнему свойству флавины получили свое общее название „лиохромы", т. е. пигменты растворимые в воде, в отличие от липохромов, жиро-растворимых пигментов, к которым, например, относят каротиноиды.

Особенно важным делает флавины то обстоятельство, что по исследованиям упомянутых авторов, они (флавины) являются или непосредственно витамином B_2 или в животном организме превращаются в данный витамин. Химическое строение флавинов еще полностью не выяснено. Р. Кун с сотрудниками придает ему следующий вид:



Раствор флавина окрашен в желтый цвет и обладает сильной флуоресценцией. Максимум его абсорбционного спектра в видимой части света лежит на волне длиной в 445mμ. По интенсивности поглощения метаноловым экстрактом Warburg и Christian [1] считают возможным рассчитать концентрацию флавинов в растворе. В предлагаемом ими для этого уравнении:

$$c = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{1}{d} \cdot ln \frac{I_0}{I_1} \left[\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3} \right]$$

c обозначает концентрацию флавинов в $\frac{\text{молях}}{\text{см}^3}$

β — константу, имеющую величину $= 2.6 \cdot 10^7 \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}$

d — толщину слоя жидкости

$\frac{I_0}{I_1}$ — соответствующий показатель, определяемый в спектрофотометре при данном источнике света.

Этот метод количественного определения флавинов, данный Warburg'ом, однако, трудно доступен большинству лабораторий и мы поэтому его несколько модифицировали, заменив при определении флавинов в некоторых органах (печени, почках, надпочечниках) спектрофотометрирование колориметрированием. Последнее возможно потому что: 1) метаноловый экстракт печени и почек не содержит судя по спектру поглощения никакого другого красящего вещества и 2) при данной концентрации растворов подчиняется закону Бера о пропорциональности в интенсивности различных концентраций веществ.

Ход определения следующий: орган сильно размельчается, несколько раз промывается водой до достижения прозрачных промывных вод. После этого ткань экстрагируется десятикратным количеством водного раствора метанола 36—48 час. при температуре 28—36°. Метанол смешивается с водой в отношении 3:1. Полученный экстракт центрифугируется; жидкость, содержащая все флавины данной ткани сливается и обрабатывается равным объемом хлороформа. Обработка хлороформом делает метаноловый слой более прозрачным. Оба слоя (хлороформенный и метано-

ловый) разделяются в делительной воронке. Нижний бесцветный хлороформенный слой отбрасывается. Желтый раствор флавинов в метаноле, имеющий зеленую флуоресценцию, сравнивается в колориметре с стандартным раствором хромовокислого калия. Окраска раствора содержащего в 1 см³ 0.1 млг $KCrO_4$ соответствует по своей окраске содержанию 2.37 γ флавинов в одном 1 см³ экстракта.

Некоторые из полученных данных содержание флавинов в органах приведены в нижеследующей таблице и находятся в пределах величин, найденных Euler'ом и Adler'ом (4), определявших флавины несколько иным способом.

Содержание флавинов в органах кролика

Почки	13.05 γ (в 1 г ткани).
Печень	6.45 „
Сердце	5.52 „
Легкие	8.9 „
Мозг	2.7 „
Мышцы	0 „

Необходимо еще раз подчеркнуть, что данный метод пригоден только для тех тканей, где водный метанол не экстрагирует более других пигментов.

Лаборатория биохимии и физиологии животных Академии Наук СССР. Ленинград.

Поступило 23 VI 1934.

BIOCHEMIE

DIE FLAVINE UND IHRE ERMITTELUNG IN TIERISCHEN GEWEBEN

Von A. CHARIT und N. CHAUSTOV

(Vorgelegt von A. Bach, Mitglied der Akademie, d. 23. VI. 1934)

Mehrere in den letzten zwei Jahren von Warburg und Christian (1) veröffentlichte Mitteilungen haben gezeigt, dass neben dem oxydativen eisenhaltigen Ferment häminartiger Natur noch ein zweites „gelbes" Atmungsferment vorhanden ist, welches gleichzeitig auch als Überträger von Sauerstoff (bei aërober Oxydation) und von Wasserstoff als Dehydrase (bei anaërober Oxydation) auftritt. Das allgemeine Wirkungsschema des betreffenden Ferments lässt sich nach den Angaben der Verfasser auf folgende Weise ausdrücken:

1. Leukoferment + Sauerstoff = gelbes Ferment + H_2O_2 (im Sauerstoff).

2. Leukoferment + Methylenblau = gelbes Ferment + Leuko-Methylenblau (in anaëroben Bedingungen).

Wenn von seinem kolloidalen Träger getrennt, ist das gelbe Atmungsferment in seiner aktiven Gruppe dem Flavinpigment identisch, welches in diesen selben Jahren von Kuhn, György und Wagner-Jauregg (2) und gleichzeitig auch von Ph. Ellinger und Koshara (3) entdeckt und beschrieben wurde.

Charakteristisch für die Flavine ist ihre Löslichkeit in Pyridin, Methylalkohol und Wasser. Dank dieser letzten Eigenschaft haben die Flavine ihre allgemeine Bezeichnung als Lyochrome erhalten, d. h. wasserlös-

liche Pigmente, zum Unterschied von den Lipochromen d. h. in Fetten löslichen Pigmenten, denen, z. B., die Karotinoide zugerechnet werden.

Die Lösung des Flavins ist gelb und weist starke grüne Fluoreszens auf. Das Maximum ihres Absorptionsspektrums im sichtbaren Teile des Lichtes entfällt auf eine Wellenlänge von 445 mμ. Auf Grund der Absorptionsintensität für Methanolextrakt halten Warburg und Christian es für möglich, die Konzentration der Flavine in der Lösung zu berechnen. In ihrer zu diesem Zweck vorgeschlagenen Formel:

$$c = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{1}{d} ln \frac{I_0}{I_1} \left[\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}\right]$$

ist c — die Konzentration der Flavine in Molen pro cm^3

β — eine Konstante gleich $= 2.6 \cdot 10^7 \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}$

d — die Dicke der Flüssigkeitsschicht

$\frac{I_0}{I_1}$ — der entsprechende Index, welcher im Spektralphotometer bei gegebener Lichtquelle bestimmt wird.

Diese Methode der quantitativen Bestimmung der Flavine nach Warburg ist jedoch den meisten Laboratorien schwer zugänglich und wir haben sie deswegen etwas modifiziert, indem wir bei Bestimmung der Flavine in einigen Organen (Leber, Nieren, Nebennieren) das Spektrophotometrieren durch Kolorimetrieren ersetzten. Dieses ist darum möglich, dass erstens der Methanolextrakt von Leber und Nieren, nach dem Absorptionsspektrum zu urteilen, keinen anderen Farbstoff enthält, und zweitens bei gegebener Konzentration die Lösung das Gesetz von Beer befolgt. Die Bestimmung wird folgenderweise ausgeführt: das Organ wird fein zerkleinert und mehrmals mit Wasser gewaschen, bis das Spülwasser ganz klar abfliesst. Daraufhin wird das Gewebe mit einer zehnfacher Menge wässeriger Methanollösung während 36—48 Stunden bei einer Temperatur von 28—36° extrahiert. Das Methanol wird mit Wasser im Verhältnis von 3 : 1 versetzt. Der erhaltene Extrakt wird zentrifugiert, die alle Flavine des gegebenen Gewebes enthaltende Flüssigkeit wird abgegossen und mit einem gleichen Volum Chloroform bearbeitet. Die Behandlung mit Chloroform macht die Methanolschicht durchsichtiger. Die beiden Schichten (Chloroform- und Methanolschicht) werden in einem Scheidetrichter getrennt. Die untere farblose Chlorofomschicht wird entfernt. Die gelbe grün fluorescierende Flavinlösung in Methanol, wird mit einer Standardlösung von chromsaurem Kali im Kolorimeter verglichen. Die Färbung einer Lösung von 0.1 mg $KCrO_4$ pro 1 cm^3, entspricht dem Farbtone nach einem Flavingehalt von 2.37 γ pro 1 cm^3 Extrakt.

Einige von unseren Ergebnissen über den Gehalt an Flavinen in den Organen sind in der folgender Tabelle angeführt und liegen innerhalb des Spielraumes der Werte von Euler und Adler [4], welche den Flavingehalt nach einem etwas verschiedenen Verfahren bestimmten.

Tabelle

Der Gehalt der Flavine in den Organen des Kaninchens

Nieren	13.05 γ	(in 1 g Gewebe)
Leber	6.45 „	„
Herz	5.53 „	„
Lungen	8.9 „	„
Gehirn	2.7 „	„
Muskeln	0 „	„

Es ist jedoch notwendig noch einmal zu betonen, dass die betreffende Methode nur für diejenigen Gewebe sich eignet, wo die wässerige Methanollösung sonst keine anderen Pigmente zu extrahieren vorfindet.

Laboratorium für Biochemie und tierische Physiologie der Akademie der Wissenschaften d. UdSSR. Leningrad.

Eingegangen d. 23. VI 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Biochem. Z., 266, 4—6, 377, 1933. [2] R. Kuhn, P. György u. Th. Wagner-Jauregg. Ber. Chem. Ges., 66, 317, 1933. [3] Ph. Ellinger und W. Koshara. Ber. Chem. Ges., 66, 317, 1933. [4] Euler u. Adler. ZS. f. phis. Ch., 223, 105, 1934.

ГЕОЛОГИЯ

Л. А. ВАРДАНЯНЦ

ОБ ОРОГЕНИЧЕСКИХ ФАЗАХ ВЕРХНЕЙ ЮРЫ НА КАВКАЗЕ

(*Представлено академиком В. А. Обручевым 4 VII 1934*)

В руководящих статьях по стратиграфии и тектонике Кавказа [12—15] для всей верхней юры указывается только одна орогеническая фаза, а именно андийская. По мнению В. П. Ренгартена [12—15] и О. С. Вялова [4] эта фаза проявилась на Кавказе очень интенсивно и была приурочена к самому началу титона. Подобное толкование не соответствует действительности, так как в настоящее время можно с полной обоснованностью говорить о пяти верхнеюрских тектонических фазах, из числа которых три фазы относятся безусловно к числу орогенических.

Из этих пяти фаз первая, являющаяся безусловно орогенической фазой, проявилась в келловее, притом наиболее интенсивно в северо-западной части Большого Кавказа, в Центральном Кавказе и частью в Закавказье. В районе Военно-Грузинской дороги эта фаза проявилась, повидимому, только косвенно, обусловив лишь смену фаций морских отложений. Вопрос о келловейской фазе Кавказа детально исследован О. С. Вяловым, и его соответствующая статья находится в печати.

Следующая фаза тектонических движений имела место на Кавказе на границе оксфорда и лузитана [1]. Эта фаза изучена пока еще недостаточно детально, и поэтому степень ее интенсивности и границы ее проявления остаются не вполне известными. Горные поднятия во время этой фазы могли существовать в Северо-западном и, возможно, в Центральном Кавказе. В районе Военно-Грузинской дороги эта фаза обусловила только смену фаций морских отложений. Довольно вероятно, что и эта фаза относится на Кавказе к числу орогенических.

Третья тектоническая фаза проявилась на Кавказе на границе секвана и нижнего кимериджа (названия ярусов по стратиграфии, принятой геологами Кавказа). Наличие в это время горных поднятий, интенсивный размыв и в связи с этим перерыв в отложениях устанавливаются с полной очевидностью, если сопоставить подряд все разрезы верхней юры северного склона Кавказа.

В этих разрезах на участке между ст. Ильской и Минеральными Водами размыв и перерыв в отложениях приурочен к границе двух свит: внизу — свита коралловых сахаровидных известняков, а вверху — свита литографских известняков. Из них свита коралловых известняков содержит фауну секвана, а свита литографских известняков фауну нижнего

кимериджа [11, 2]. На участке между Минеральными Водами и р. Ассой движения происходили сейчас же после отложения мощной толщи доломитов и плотных известняков, в верхах которой в нескольких местах найдена фауна секвана [9, 13]. Выше доломитовой толщи залегает непостоянной мощности свита битуминозных мергелей и известняков, сопровождающихся порой песчаниками и микроконгломератами. Эта свита протягивается почти непрерывно от р. Черек на западе до р. Терек на востоке, причем частью в этой свите, частью в смежных с нею отложениях найдена фауна нижнего кимериджа [9, 13]. В долинах рек Ардон и Фиагдон в этой свите встречены также и грубые конгломераты [1].

К западу (в бассейнах рек Черек, Чегем и Баксан) свита битуминозных известняков и мергелей сменяется по простиранию мощной свитой известняковых брекчий с прослоями конгломератов [16]. Эта обломочная свита подстилается доломитовой толщей (секван), а покрывается (в долине р. Баксан) свитой литографских известняков, сочетающихся с пестроцветными терригенными отложениями. Последняя (литографская свита) прослеживается отсюда в общем непрерывно до района Горячего Ключа, причем на р. Кубани она содержит фауну нижнего кимериджа (см. выше). Залегает литографская свита трансгрессивно на разных горизонтах палеозойских и юрских отложений [5, 10, 11, 17, 2].

В Северо-западном и частью в Центральном Кавказе горообразование, сильный размыв и последующая трансгрессия на границе секвана и нижнего кимериджа устанавливаются, таким образом, вполне точно, и поэтому эти тектонические движения нужно отнести к числу орогенических. Но в районе Военно-Грузинской дороги (южный и северный склоны) и в бассейне р. Ассы эта фаза не проявилась, даже и косвенно, так как здесь не только не было перерыва между секваном и кимериджем, но почти не произошла даже смена фаций морских отложений [13, 14, 1, 3]. Повидимому в районе Военно-Грузинской дороги море существовало непрерывно в течение всего секвана и нижнего кимериджа. В настоящее время трудно судить о том, как эта орогеническая фаза проявилась в Дагестане, но не исключено, что трансгрессия, условно приурочиваемая обычно к началу титона [6—8, 12, 15], относится в действительности к нижнему кимериджу.

Четвертая тектоническая фаза проявилась, повидимому, в начале титона, но точный ее возраст для Кавказа не установлен. Эта фаза была слабой, так как с нею связано появление только известняковых брекчий (конгломераты отсутствуют), имеющих лишь узко локальное распространение. Например, эти брекчии присутствуют на р. Ассе, а рядом, на Тереке, их нет. То же наблюдается и в других местах. Появление известняковых брекчий, как правило, не сопровождается изменением фациальности отложений. Поэтому представляется наиболее вероятным, что во время этой фазы из под уровня моря поднимались лишь отдельные небольшие острова. В связи с этим движения этой фазы на Кавказе нужно отнести скорее всего к числу синорогенических.

Наконец, пятая фаза вполне намечается в Северо-западном Кавказе, где крупные поднятия, размыв и последующая трансгрессия приурочены к границе титона и валанжина. Последний представлен здесь глыбовыми конгломератами [17, 2]. В других частях Большого Кавказа эта фаза обусловила появление в морских осадках терригенного материала. Орогенный характер этой фазы повидимому не должен возбуждать сомнений.

И так мы имеем для верхней юры Кавказа пять тектонических фаз, из числа которых три (келловейская, преднижнекимериджская и предваланжинская) являются, безусловно, фазами орогеническими. Характер

предлузитанской фазы пока неизвестен. Что же касается фазы предтитонской, то движения таковой на Кавказе должны быть отнесены к числу синорогенных. Наиболее интенсивной была келловейская фаза, а второй по интенсивности — фаза преднижнекимериджская.

Во время каждой из этих фаз наибольшие поднятия имели место в западной части Большого Кавказа и частью в Закавказье. В Дагестане, где могли проявиться не все эти фазы, тоже формировались довольно крупные поднятия. Наоборот, в районе Военно-Грузинской дороги, повидимому, ни одна из этих фаз не проявилась непосредственным горообразованием, так как в разрезах верхней юры и к северу и к югу от Крестового перевала нет перерывов, мелкий же обломочный материал, появляющийся в соответственных горизонтах этих разрезов, принесен сюда, безусловно, издалека. В некоторых же случаях здесь во время тектонических фаз не происходила даже смена фаций. Поэтому мы должны предположить, что в районе Военно-Грузинской дороги в течение всей верхней юры существовало море, превращавшееся во время орогенических фаз в пролив.

Сейсмологический институт
Академии Наук. Ленинград.

Поступило
4 VII 1934.

GEOLOGY

ON THE UPPER JURASSIC OROGENETIC PHASES OF THE CAUCASUS

By L. VARDANIANZ

(*Communicated by V. Obručev, member of the Academy, 4. VII. 1934*)

SUMMARY

According to the leading stratigraphic and tectonic schemes of the Caucasus the only Andinian orogenic phase took place here during the whole Upper Jurassic. This phase (according to the leading schemes) was displayed at the very beginning of the Tithonian (or between the Kimmeridgian and the Tithonian), being characterised by a high intensity.

Such an idea does not accord with concrete material already published, because it is fully possible to establish for the Upper Jurassic of the Caucasus five tectonic phases displayed in the following way.

The first phase was displayed in the Callovian, the second — between the Oxfordian and the Lusitanian, the third — between the Lusitanian (or the Sequanian) and the Lower Kimmeridgian, the fourth — between the Kimmeridgian and the Tithonian, and the fifth — between the Tithonian, and the Valanginian. Of these the Callovian phase as well as the phases that preceded, one the Lower Kimmeridgian and the other the Valanginian, seem to belong to orogenic phases. The phase that preceded the Lusitanian was probably likewise of an orogenic character. As for the phase that preceded the Tithonian, it was probably of a synorogenic kind in the Caucasus. The Callovian orogenic phase was the most intensive among the Upper Jurassic phases; then follows the phase that preceded the Lower Kimmeridgian; the phase that preceded the Tithonian appears to be less intensive.

During all these tectonic phases mountain building took place in the western part of the Main Caucasus and partly in Transcaucasia. In Daghestan, where not all these phases could have been displayed, more or less great upheavals likewise resulted. But, on the contrary, in the region of the

Georgian Military Road probably no mountain formation took place during the Upper Jurassic, because the Upper Jurassic sedimentary series are quite complete both to the north and to the south of the pass Krestovy. In some cases tectonic phases even did not result in this region in any change of the lithological composition of the sea sediments. Therefore it is very probable that in the region of the Georgian Military Road a sea existed through the whole Upper Jurassic. At the time of the most intensive tectonic phases this sea became a strait which divided both large upheavals, those of Western Caucasus and Daghestan.

Seismological Institute of the
Academie of Sciences.
Leningrad.

Received
9. VII. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Л. А. Варданянц. Записки Минерал. общ., 2 сер., ч. LXII, № 1, 1933. [2] Idem. О верхней юре в Северо-западном Кавказе. В печати. [3] Idem. ИМЕН, 1934, № 5. [4] О. С. Вялов. Извест. всес. геол.-разв. объед., т. LI, вып. 88, 1932. [5] А. П. Герасимов. Отч. о сост. и деят. Геол. ком. за 1911 г., стр. 134—138. [6] Д. В. Дробышев. Изв. геол. ком., т. XLVIII, № 7, 1929. [7] Idem. Матер. по общ. и прикл. геол., вып. 152, 1930. [8] Idem. Тр. Главн. геол.-разв. упр., вып. 86, 1931. [9] И. Г. Кузнецов. Изв. геол. ком., т. XLVII, № 8, 1928. [10] А. Н. Огильви. Отч. о сост. и деят. Геол. ком. за 1914 г, стр. 93—97. [11] И. В. Пуаре. Мат. по общ. и прикл. геол., вып. 146, 1930. [12] В. П. Ренгартен. Тр. III всес. съезда геологов в Ташкенте в 1928 г. [13] Idem. Тр. Всес. геол.-разв. объед., вып. 148, 1934. [14] Idem. Тр. Главн. геол.-разв. объед., вып. 63, 1931. [15] Idem. Матер. по общ. и прикл. геол., вып. 66, 1927. [16] Idem. Отчеты о сост. и деят. Геол. ком. за 1911, 1912 и 1914 гг. [17] С. И. Чарноцкий. Тр. Геол. ком., вып. 91, 1914.

ГЕОЛОГИЯ

А. И. НИКИФОРОВА

К ВОПРОСУ О СТРАТИГРАФИИ ВЕРХНЕГО ПАЛЕОЗОЯ СЕВЕРО-ВОСТОЧНОЙ ОКРАЙНЫ БОЛЬШОГО ДОНБАССА

(*Представлено академиком А. А. Борисяком 14 VI 1934*)

За последнее время КГГГ трестом ведутся разведочные работы в северо-восточной окрайне Большого Донбасса, целью которых является уточнение границы распространения угленосных отложений. В результате этих работ обнаруживаются новые находки пластов угля и кроме того попутно фиксируются новые разрезы с разнообразной фауной, отличной от ранее известной в Донбассе. Одной из таковых явилась мшанковая фауна, список которой приводится ниже. До сих пор, ни в Донбассе, ни в его ближайших районах, не было обнаружено горизонта, где бы имелся такой комплекс мшанковой фауны. Отчасти, быть может, это объясняется тем обстоятельством, что мшанки обнаружены в глинах, которые выходя на дневную поверхность подвергаются быстрому разрушению, и только находки мшанок в буровом материале дают возможность иметь совершенно сохранившийся и невыветрелый мшанковый материал. Кроме того, находка таких мшанок еще интересна и потому, что сохранность фауны настолько совершенная, что заставляет невольно обращать внимание на те детали строения, которые в обычном материале остаются неисследованными.

Предварительное изучение этих мшанок отчетливо показало родство нашей фауны с мшанками Северной Америки со слоями Upper Pennsyl-

vanian, Graham formation, группа Cisco. Этот факт является особенно интересным с точки зрения палеографии верхнего палеозоя.

Указанный материал был передан мне П. В. Кумпаном и происходит из северо-восточной окрайны Большого Донбасса из двух буровых № 12 (²), р. Глубокая с глубины 273.40—275.40 м и № 11 (¹), балка Караичева, правый приток балки Западной с глубины 63.20 м.

В буровой № 11 (¹) мшанки представлены довольно бедно. Но основании нижеследующих форм: *Rhombotrypella* sp. ex. gr. *astragaloides* Nikif., *Fenestella* sp. ex. gr. *bifurcata* Fischer, *Polypora varsoviensis* Prout var. *belianskensis* Nikif., *Pinnatopora flexuosa* Moore var. *glubokaensis* var. nov. и *Rhombopara* sp. предположительно возраст этих отложений может быть определен как средний карбон, скорее его верхняя половина.

Наибольшее количество мшанок оказалось в буровой № 12 (²), заключенных в темносерых глинах и представленных, главным образом, сетчатыми формами. После промывки глин дополнительно удалось обнаружить мшанки, представленные преимущественно ветвистыми формами, дополняющими весь комплекс мшанковой фауны.

Из этой буровой определены следующие формы:

1) *Fenestella* sp. ex. gr. *bispinulosa* Moore
2) *Fenestella* aff. *conradi-compactilis* Condra
3) *Fenestella* aff. *beschevensiformis* Nikif.
4) *Fenestella* sp. ex. gr. *pectinis* Moore
5) *Fenestella* cf. *spinulifera* Moore
6) *Fenestella* sp. ex. gr. *polyporata* var. *orlovkiensis* Nikif.
7) *Fenestella glubokaensis* sp. nov.
8) *Fenestella* cf. *basleoensis* Bassler
9) *Fenestella stellata* sp. nov.
10) *Polypora goldfussi* Eichw.
11) *Polypora* sp. ex. gr. *valida* Moore
12) *Polypora* sp.
13) *Reteporidra* aff. *macropora* Eichw.
14) *Pinnatopora* aff. *oculata* Moore.
15) *Pinnatopora granulosa* sp. nov.
16) *Pinnatopora flexuosa* Moore var. *glubokaensis* var. nov.
17) *Pinnatopora* sp. ex. gr. *piriformipora* Rogers
18) *Septopora* sp. nov.
19) *Rhabdomeson kansasense* Sayre
20) *Rhabdomeson* cf. *filum* Moore
21) *Streblotrypa plummeri* Moore var. *tuberculata* var. nov.
22) *Streblotrypa nicklesi* Ulr. *distincta* var. nov.
23) *Cystodictya stellata* sp. nov.
24) *Cystodictya* aff. *formosa* var. *striata* Moore
25) *Ptiloporella* sp.
26) *Goniocladia stellata* sp. nov.
27) *Rhombocladia donaica* sp. nov.

Мшанки, полученные после промывки, по своей прекрасной сохранности и родовому комплексу по первому впечатлению кажутся весьма близкими с мшанковой фауной Лисичанска, между XII и XIII известняками Донецкого Бассейна (вымытой также из глин), но при более детальном сравнении обнаружилась довольно существенная разница. В обоих случаях наиболее обильно представлены роды: 1) *Fenestella*, 2) *Polypora*, 3) *Streblotrypa*, 4) *Cystodictya*, но в видовом отношении тождественных форм между ними не оказалось.

В материале из буровой № 12 (²) хорошо представлены роды *Reteporidra*, *Rhabdomeson* и *Goniocladia*, в Лисичанске неизвестные, и отсутствует характерный для Лисичанска род *Rhombopora*.

При сравнении нашей фауны с мшанковым материалом верхнего карбона других мест Донецкого Бассейна, собранного по горизонтам, тождественных форм почти не оказалось. Единственным общим представителем является *Rhombocladia donaica* sp. nov., тождественная с таковой из известняка O_5 (C_8^3). Остальные общие роды *Fenestella*, *Polypora*, *Pinnatopora* и *Goniocladia* в видовом отношении аналогов среди Донецкой мшанковой фауны не имеют.

Сравнение нашей фауны с мшанковой фауной Урала, Подмосковного бассейна и Поволжья, вследствие малой изученности последних, не представляется возможным.

При сравнении нашей мшанковой фауны с мшанками других стран они оказались наиболее близкими с верхнекарбоновыми мшанками Северной Америки (Upper Pennsylvanian) и в частности к фауне группы Cisco, Graham formation, штата Техас.

При сравнении с мшанками Graham formation в нашей фауне тождественных видов не имеется, но 6 форм оказались близко родственными и 3 формы сходными, ближе неопределимыми, из-за недостатка материала. Кроме того, одна форма *Rhabdomeson kansasense* Sayre оказалась тождественной с верхнекаменноугольной американской формой из слоев Drum Limestone штата Канзас и одна сходная из того же штата из слоев Upper Coal Measures и, наконец, одна форма близко родственная, но несколько отличающаяся от формы из Coal Measures штата Небраска. Таким образом, 12 форм, т. е. почти половина всей мшанковой фауны, близко родственны или сходны с верхнекаменноугольными мшанками Северной Америки.

Из вышеприведенных данных можно сделать следующие выводы: 1) мшанковая фауна из буровой № 12 (²) имеет верхнекаменноугольный возраст и 2) устанавливается ясное родство фауны с верхнекаменноугольной мшанковой фауной Северной Америки группы Cisco, Graham formation. Это родство, однако, не дает еще возможности более точно определить возраст наших отложений. Сопоставление разрезов верхнего палеозоя, которое приводит Шухерт в своей позднейшей сводке (Shuchert, 1928, стр. 769—886), не дает возможности точно параллелизовать слои Донецкого бассейна со слоями Северной Америки. Но так как, Graham formation находится в самом основании группы Cisco, то представляется наиболее вероятным относить наши отложения буровой № 12 (²) к низам верхней половины верхнего карбона, т. е. к основанию C_8^3 или может быть и несколько выше. Установить более точную границу, пока мы не имеем изученной мшанковой фауны верхнего карбона Европейской части СССР, в настоящее время невозможно.

Полученные данные с очевидностью указывают, как еще мало у нас изучено и сколько впереди может быть открыто интересного и оригинального. И кроме того, приведенный список мшанок характеризует новый мшанковый горизонт, что в дальнейшем даст возможность отличать этот горизонт от всех известных. Таким образом, находка этих мшанок вносит дополнение в стратиграфию Большого Донбасса, пополняя наши знания в этом направлении.

Поступило
14 VI 1934.

GEOLOGY

CONTRIBUTION TO THE STRATIGRAPHY OF THE UPPER PALAEOZOIC OF THE NORTH-EASTERN OUTSKIRTS OF THE GREAT DONETZ BASIN

By A. NIKIFOROVA

(*Communicated by A. Borissiak, Member of the Academy, 14. VI. 1934*)

SUMMARY

P. Kumpan placed at the writer's disposal a collection of Bryozoa from the north-eastern outskirts of the Great Donetz Basin. The material comes from bore-hole No 12 (²) sunk on the Glubokaya River, and is taken from a depth of 273.40—275.40 m.

The Bryozoa occur in dark grey clays and are represented both by reticulate and branching zoaria (for a list of species see Russian text, page 394).

According to the first impression they seem to closely resemble an analogous fauna of Bryozoa occurring at Lisichansk (between XII and XIII limestones of the Donetz Basin), but when comparing in detail an essential difference is to be observed. In both cases the following genera are the most abundant: 1) *Fenestella*, *Polypora*, *Streblotrypa*, and *Cystodictya*, whereas as regards species, no identical forms were discovered.

In the material from bore-hole No 12 (²) the genera *Reteporidra*, *Rhabdomeson*, and *Goniocladia*, unknown from Lisichansk, are well represented, and the genus *Rhombopora*, which is characteristic of Lisichansk, is absent.

When comparing our fauna with the Upper Carboniferous Bryozoa collected in other localities of the Donetz Basin, almost no identical forms were found.

The only common representative is *Rhombocladia donaica* Nikif., which is identical to the same from the O_5 (C_8^3) limestone. The remaining common genera *Fenestella, Polypora, Pinnatopora, Septorata*, and *Goniocladia* have no analogues among the Bryozoa fauna of the Donetz Basin as regards species.

A comparison of the fauna under discussion with those of the Urals, the Moscow Basin, and Volga Region, is impossible, owing to the fact that the latter have but little been studied.

A comparison of our Bryozoa to those of other countries showed that they are nearest to the Upper Carboniferous Bryozoa of North America (Upper Pennsylvanian), and in particular to the fauna from the Cisco group, Graham Formation, Texas.

In comparing with the Bryozoa of the Graham Formation, our fauna does not yield identical species, but 6 forms are closely allied and 3 forms resembling, but not to be identified with greater precision owing to lack of material. Moreover, one form of *Rhabdomeson Kansasense* Sayre happened to be identical with an american Upper Carboniferous species from the Drum Limestone, Kansas State, and one form resembling a species from the Upper Coal Measures of the same state; finally one form is closely allied to, yet slightly differing from a species occurring in the Coal Measures of Nebraska. Thus 12 forms, i. e. almost half of the entire of the Bryozoa

studied, is closely allied or bears resemblance to the Upper Carboniferous Bryozoa of North America.

From the above mentioned data the following conclusions can be drawn: 1) the fauna of the Bryozoa from bore-hole No 12 (²) is of Upper Carboniferous age, 2) an obvious affinity of this fauna to the North American Upper Carboniferous Bryozoa from the Cisco group, Graham Formation, is established. Moreover, the above given list of Bryozoa characterizes a new bryozoary bed and will enable us to distinguish this horizon from all others previously known.

Received
14. VI. 1934.

ЗООЛОГИЯ

А. Я. ТАРАНЕЦ

КРАТКИЙ ОБЗОР РЫБ РОДА *GYMNOGOBIUS* С ОПИСАНИЕМ ОДНОГО НОВОГО ВИДА И ЗАМЕТКАМИ О НЕКОТОРЫХ БЛИЗКИХ РОДАХ

(*Представлено академиком С. А. Зерновым 2 VI 1934*)

GYMNOGOBIUS Gill.

Тело покрыто мелкой ктеноидной чешуей. Поперечных рядов чешуй 60—90. *Д* V—VIII, 11—13. *А* 10—14. Позвонков 33—38. Голова голая. Усики на голове отсутствуют. Грудной без свободных шелковистых лучей сверху. Язык с вырезкой. Зубы все простые, среди них нет трераздельных. Слизистый канал на голове состоит из трех частей: одна над глазом, другая у верхне-заднего края глаза, третья за глазом (над предкрышкой).

В бассейне Японского и Желтого морей четыре вида.

a. Голова и передняя часть тела сжаты с боков. Жаберных тычинок более 20 на первой дуге. Верхнян челюсть у экземпляров в 30 мм длиной заходит за середину глаза, у экземпляров более 40 мм доходит до заднего края глаза или заходит за него.

b. Поперечных рядов чешуй 65—78. Сошник с двумя заметными выступами, направленными вниз и расположенными против лопастей языка . . . . *G. sarchynnis.*

bb. Поперечных рядов чешуй 85—95. Выступы на сошнике отсутствуют или слабо развиты . . . . . *G. mororanus.*

aa. Голова крупная в разрезе или сжата сверху вниз. Тело цилиндрическое спереди. Жаберных тычинок менее 20.

c. Высота тела более $6^1/_2$ раза в длине тела без *C.* Даже у молодых экземпляров верхняя челюсть заходит за задний край глаза. Голова у молодых и у старых экземпляров сжата сверху вниз . . . . . *G. raninus.*

cc. Высота тела менее $6^1/_2$ раза в длине тела без *C.* Верхняя челюсть достигает вертикали середины глаза у экземпляров более 40—45 мм и заднего края глаза у экземпляров более 80 мм. Голова у молодых цилиндрическая, делается плоской с возрастом.

d. Задняя часть тела* 85—92% антедорсального расстояния . . . *G. macrognathus* typ.

dd. Задияя часть тела 94—111% . . . . . *G. macrognathus* isp. n. ?

* Задняя часть тела измерялась от вертикали начала анального плавника до конца последнего позвонка.

1. Gymnogobius macrognathus (Bleeker).

Gobius laevis Steindachner. Ichth. Beitr., VIII, 1879. *
Chloea aino Schmidt, Pisc. Mar. Orient., 1904.

1a. Gymnogobius macrognathus isp. n. ?

Некоторые реки в бассейне залива Петра Великого. Повидимому morpha или infraspecies от *G. macrognathus.*

2. Gymnogobius raninus sp. n.

D VI, 13—12. *A* 12—(10). *Ll* 77—87. *P* 18. Жаберные тычинки короткие, 4+9—10 на первой дуге. Голова сжатая сверху вниз у взрослых и молодых. Тело цилиндрическое спереди. Голова 3.5—3.7 в длине без *C*, высота 6.6—7.4. Глаз 5.1—7.9 в длине головы. Верхняя челюсть длинная, заметно заходит за глаз. Брюшной плавник заметно длиннее рыла.

4 экземпляра длиной 37—67 мм, все из бассейна залива Петра Великого.

Близок к *G. macrognathus*, но отличается как показано выше. Единственная зрелая самка нашего нового вида найдена в море. *G. macrognathus* нерестует в пресной воде. Только мелкие экземпляры этого последнего вида посещают море. По строению верхней челюсти *G. raninus* напоминает род *Chasmichthys*

3. Gymnogobius sarchynnis (Jordan and Snyder)
4. Gymnogobius mororanus (Jordan and Snyder)

Chloea bungei Schmidt, Bull. Acad. Sci. URRS, 1931, 119, f. 5.**

CHLOEA Jordan and Starks

Этот род отличается от *Gymnogobius* строением слизистого канала на голове (1). Единственный вид.

CHLOEA CASTANEA (O'Shaughnessy).

К синонимии, данной в работе Джордана и Хэббса (2), нужно добавить:

Gymnogobius macrognathus (not of Bleeker) Берг, Рыбы р. Тумень-ула, 1914 (частью); Дулькейт, Ежегодник Зоол. муз. АН СССР, 1927, стр. 21.
Gymnogobius sp. Таранец, Рыбы собранные в Посьетском районе, 1929, стр. 43—45. Линдберг и Таранец, Список рыб Влад. гос. музея, стр. 261 (частью).
Chloea laevis (not of Steindachner) Schmidt, Trans. Pacif. Comm. Acad. Sci. USSR, 1931, 132—133, f. 22.

Япония от Хакодате до Нагасаки: Матсушима, Гензан, залив Петра Великого, Анива (южный Сахалин); Вей-хай-вей около Чифу, бассейн Желтого моря.

CHAENOGOBIUS Gill

Тип этого рода, *C. annularis*, описан Gill'ем в 1859 г. Этот вид не был обнаружен современными ихтиологами. Второй вид, *Ch. megacephalus* Fowler, повидимому принадлежит к особому роду.

* Оригинальное описание *G. laevis* вполне подходит к нашим многочисленным экземплярам *G. macrognathus.*

** Я видел типы *Chloea bungei.* Они ничем не отличаются от оригинального описания *G. mororana.* Они имеют 85—94 поперечных рядов чешуй. Темный цвет жаберных перепонок, спинных и брюшных плавников является следствием возрастных изменений.

CHASMICHTHYS Jordan

Близок к *Gymnogobius*. Вид *G. raninus* промежуточен между обоими родами; структурой верхней челюсти, более короткой нижней челюстью (расположенной на уровне верхней или включенной) он напоминает род *Chasmichthys*, но отличается отсутствием свободных шелковистых лучей в грудном плавнике.

Виды этого рода имеют вырезанный язык [не закругленный, как отметили Джордан и Снайдер (3)]. Структура пор и слизистых каналов на голове повидимому отличается от таковой р. *Gymnogobius*, но я просмотрел лишь 2 плохо сохраненных экземпляра *Chasmichthys gulosus*.

Зоологический институт
Академии Наук.
Ленинград.

Поступило
2 VI 1934.

ZOOLOGY

A SHORT REVIEW OF THE FISHES OF THE GENUS *GYMNOGOBIUS* WITH A DESCRIPTION OF ONE NEW SPECIES AND NOTES ON SOME RELATED

By A. TARANEC (TARANETZ)

(Communicated by S. Zernov, Member of the Academy, 2. VI. 1934)

GYMNOGOBIUS Gill*

Body covered with small ctenoid scales. Transverse series of scales 60—90. *D* V—VIII, 11—13. *A* 10—14. Vertebrae 33—38. Head naked. Barbels on head absent. Pectoral fin without free silky rays above. Tongue notched. Teeth all simple, none of them trifid. Mucous canal on head consists of three parts: the first above the eye, the second near the upper and hinder margin of eye and the third behind eye (above the praeopercle).

In the basins of Japan and Yellow Seas there occur four species.

a. Head and anterior part of body compressed. Gill rakers more than 20 on the first arch. Upper jaw in specimens 30 mm long extending behind the middle of eye, in specimens more than 40 mm extending under the hinder margin of eye or behind the same vertical.
b. Transverse series of scales 65—78. Vomer with two conspicuous pads projecting downward, each appesed to a lobe of the tongue . . . . . *G. sarchynnis.*
bb. Transwerse series of scales 85—95. Pads on the vomer feebly developed or absent . . . . . *G. mororanus*
aa. Head cylindrical or depressed. Body cylindrical anteriorly. Gill rakers less than 20.
c. Depth of body more than $6^1/_2$ in the length without *C.* Upper jaw even in young specimens extending behind the hinder margin of eye. Head depressed in young and adult specimens. . . . . raninus
cc. Depth of body less than $6^1/_2$ times in length without *C.* The upper jaw reaching the vertical of the middle of eye in specimens more than 40—45 mm and the hinder margin of eye in specimens more than 80 mm long. Head in young specimens cylindrical, flattened with age.

* More detailed data see in my 'Fresh Water Fishes of the Basin of the North-Western Part of Japan Sea' (in press).

d. Hinder part of body * 85—92% of the distance from the anterior point of the head to the base of I*D* . . . . . *macrognathus* typ.
dd. Hinder part of body 94—111% . . . . . *macrognathus* isp. n. ?

1. Gymnogobius macrognathus (Bleeker).

Gobius laevis Steindachner, Ichth. Beitr., XIII, 1879.**
Chloea aino Schmidt, Pisces Mar. orient., 1904.

1a. Gymnogobius macrognathus isp. n. ?

Some rivers in the basin of Peter the Great Bay. Probably an infraspecies or a morpha of *G. macrognathus*.

2. Gymnogobius raninus Taranetz sp. n.

D VI, 13—12. *A* 12 — (10?). *Ll* 77—87. *P* 18. Gill rakers short, 4 + 9 — 10 on the first arch. Head depressed in adult and young specimens. Body cylindrical anteriorly. Head 3.5—3.7 in length without *C*; depth 6.6—7.4. Eye 5.1—7.9 in head. Upper jaw very long, extending far behind eye. Ventral fin much longer than snout.

Four specimens 37 to 67 mm long, all from the basin of Peter the Great Bay.

Close to *G. macrognathus* but differs from it as is shown above. The biology differs from that of *G. macrognathus*. A single mature female of our new species was found in the sea water. *G. macrognathus* spawns in fresh water, only young specimens enter the sea. In the structure of the upper jaw *G. raninus* resembles the genus *Chasmichthys*.

CHASMICHTHYS Jordan

Close to *Gymnogobius*. The species *Gymnogobius raninus* is intermediate between the two genera. In the structure of upper jaw, shorter lower jaw (equal to the upper or included) it resembles the genus *Chasmichthys*, but differs in the absence of free silky rays in pectoral fin.

The species of this genus have the tongue notched [not rounded, as was mentioned by Jordan and Snyder ([3])].

The structure of pores and mucous canals on head probably differs from that of the genus *Gymnogobius*, but I have examined only two badly preserved specimens of *Chasmichthys gulosus*.

I have seen the types of *Chloea bungei*. They do not differ from the original description of *Chloea mororana*. They have 85—94 transverse series of scales. Dark colour of gill membranes, dorsals, and ventrals is due to age.

Institute of Zoology
Academy of Sciences.
Leningrad.

Received
2. VI. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] ДАН (A), 1933, № 2, стр. 84. C. R. Acad. Sci. URSS (A), 1933, № 2, p. 85. [2] Jordan and Hubbs. Mem. Carn. Mus., 1925, p. 307. [3] Jordan and Snyder, Proc. USA Nat. Mus., XXIV, p. 84.

* Hinder part of body measured from the vertical of the beginning of the base of anal fin to the and of the last vertebra.

** The original description of *G. laevis* fully agrees with our numerous specimens of *G. macrognathus*.